

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Orgánica



TESIS DOCTORAL

**Alquilación de fenol en fase gaseosa con ortofosfatos de
aluminio como catalizadores**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Paz Martínez Alcázar

Madrid, 2015

María Paz Martínez Alcázar

TP
121
201



X-53 - 044176 - 3

ALQUILACION DE FENOL EN FASE GASEOSA CON ORTOFOSFATOS
DE ALUMINIO COMO CATALIZADORES

Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1981

© M^a Paz Martínez Alcazar
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-31078-1981

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA

ALQUILACION DE FENOL EN FASE GASEOSA,
CON ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO COMO CATALIZADORES

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas
presenta

Ma PAZ MARTINEZ ALCAZAR

dirigida por la

Dra. Da. SOLEDAD ESTEBAN SANTOS
Prof. Adjunto de la U.N.E.D.

Madrid, 1981

Este trabajo ha sido dirigido por la Dra. Da. Soledad Esteban Santos, Prof. Adjunto de la Universidad Nacional de Educación a Distancia, con la supervisión del Prof. Dr. D. José Ma. Marinas Rubio, Catedrático de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba, a quienes expreso mi más sincero agradecimiento por su constante colaboración.

Asimismo, agradezco al Prof. Dr. D. Rafael Perez Alvarez-Ossorio y al Prof. Dr. D. Jose Luis Soto Cámara su acogida en el Departamento; al Prof. Dr. D. Antonio García Martínez y al Prof. Dr. D. Juan Manuel Campelo Perez, la realización de los distintos espectros de masas y al Ministerio de Educación y Universidades, la concesión de una Beca de Formación del Personal Investigador.

Hago extensivas las gracias a todos los que de un modo u otro han contribuido a la realización del presente trabajo.

INDICE

	Página
INTRODUCCION Y OBJETIVOS.....	2
I.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	
1.- Reacciones de Friedel y Crafts.....	6
2.- Reacciones de alquilación en fase gaseosa.	9
3.- Reacciones de alquilación de fenol con alcoholes y éteres en fase gaseosa.....	15
4.- Reacciones de desproporción, desalquilación e isomerización de fenoles en fase gaseosa.....	27
5.- Reacciones de transposición de alquilfenil éteres.....	32
6.- Fosfatos metálicos como catalizadores.....	37
7.- Características físico-químicas de los catalizadores.....	40
7.1. Propiedades texturales.....	40
7.1.A. Superficie específica.....	42
7.1.B. Volumen de poros.....	44
7.1.C. Forma, tamaño y distribución de poros.....	44
7.2. Acidez superficial.....	47
II.- PARTE EXPERIMENTAL	
1.- Síntesis de productos.....	51
1.1. Síntesis del isopropilfeniléter.....	51
1.2. Síntesis del n-butilfeniléter.....	53

-III-

	Página
1.3. Síntesis del terbutilfeniléter.....	55
1.4. Síntesis del éter diterbutílico.....	57
2.- Catalizadores.....	60
2.1. Síntesis de catalizadores.....	60
2.1.A. Síntesis de ortofosfatos de aluminio en medio amoniacal y en presencia de ácido oxálico.	60
2.1.B. Síntesis del sistema ortofos- fato de aluminio-alúmina (75% PO_4Al y 25% Al_2O_3).....	61
2.2. Determinación de las características texturales de los catalizadores.....	63
2.2.A. Superficie específica.....	63
2.2.B. Cálculo del tamaño y distribu- ción de poros.....	67
1. Determinación de las iso- termas de adsorción-desor- ción.....	67
2. Determinación del tamaño y distribución de poros.....	75
2.3. Determinación de la acidez superfi- cial de los catalizadores.....	85
2.3.A. Reactivo utilizado.....	85
2.3.B. Indicadores.....	85
2.3.C. Método operatorio	
3.- Reacciones en fase gaseosa.....	88
3.1. Dispositivo experimental.....	88
3.2. Método operatorio.....	88
3.3. Condiciones experimentales.....	91
3.4. Control de difusión.....	93

	Página
4.- Técnicas analíticas.....	96
4.1. Análisis cualitativo.....	97
4.2. Análisis cuantitativo.....	101
III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION	
1.- Reacciones de alquilación de fenol con al- coholes.....	106
1.1. Influencia de la temperatura.....	111
1.2. Influencia del tiempo espacial.....	117
1.3. Influencia de la relación molar fe- nol/alcohol.....	122
2.- Reacciones de transposición de alquilfe- niléteres.....	129
3.- Reacciones de isomerización de o-alkil- fenoles.....	140
4.- Reacciones de alquilación de fenol con éteres.....	149
4.1. Influencia de la temperatura.....	150
4.2. Influencia del tiempo espacial.....	153
4.3. Influencia de la relación molar fe- nol/éter.....	156
5.- Reacciones con el catalizador FlO.....	159
5.1. Reacciones de alquilación de fenol con metanol.....	160
5.2. Reacciones de transposición de anisol	164
5.3. Reacciones de isomerización del o-cresol.....	166
6.- Identificación de los productos de reac- ción.....	169

	Página
IV.- CONCLUSIONES.....	173
V.- BIBLIOGRAFIA.....	181

INTRODUCCION

Y

OBJETIVOS

En esta Memoria nos hemos propuesto efectuar un estudio de la reacción de Friedel y Crafts entre fenol y distintos alcoholes, realizada en fase gaseosa con ortofosfatos de aluminio gelificados en diferentes medios. Esta línea iniciada anteriormente en nuestro Equipo de Investigación por Marinas y Blanco (1), presenta a nuestro modo de ver un elevado interés práctico, si tenemos en cuenta que los cresoles poseen una gran importancia industrial. Por otra parte, es objeto de polémica el mecanismo por el que transcurre la alquilación de fenoles con diferentes alcoholes, suscitándose, fundamentalmente, el problema de si dicha alquilación ocurre vía C-alquilación directa del fenol o mediante G-alquilación seguida de transposición a un carbono aromático. En este sentido la C-alquilación de fenoles y las transposiciones tipo Fries parecen estar íntimamente relacionadas.

Según lo anterior, nos propusimos un Plan de Trabajo que, en esencia, abarcaba los puntos siguientes:

1.- Síntesis de sistemas formados por ortofosfato de aluminio y sistemas $\text{AlPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizados como catalizadores del proceso objeto de estudio. De esta forma es de destacar la modificación de los ortofosfatos de aluminio clásicos sintetizados con anterioridad por nuestro grupo, por adición de ácido oxálico al medio de reacción.

2.- Estudio de las principales características físico-químicas de estos sistemas, especialmente en lo que se refiere a superficie específica, volumen total, distribución y tamaño de poros y acidez superficial.

3.- Realización de reacciones de alquilación de fenol, en fase gaseosa, con diferentes alcoholes de magnitud molecular y ramificación variables. Como catalizador, en principio, se utilizaría un sistema $\text{AlPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acidez y superficie específica elevadas y que ya había dado buenos resultados en otros procesos orgánicos. Para estas reacciones se efectuaría un estudio de la influencia de la temperatura, tiempo espacial, razón molar fenol/alcohol y estructura del alcohol.

4.- Estudio de la transposición, en fase gaseosa, de los alquilfeniléteres correspondientes, en las mismas condiciones de temperatura y tiempo espacial.

5.- Estudio de la isomerización de los respectivos o-alquilfenoles, también en idénticas condiciones experimentales.

6.- Realización de reacciones de alquilación de fenol, pero empleando como agente alquilante el éter dialquílico correspondiente a cada alcohol, ya que éste en las propias condiciones de alquilación puede, en parte, deshidratarse intermolecularmente a dicho éter. De esta forma, se podría determinar si estos éteres -en caso de formarse- intervienen asimismo en los procesos de alquilación.

7.- Utilización, en los procesos enunciados an-

teriormente, de otros sistemas ácidos en los que interviene AlPO_4 . Se ha hecho especial énfasis en un ortofosfato de aluminio sintetizado en presencia de ácido oxálico, con el fin de estudiar la influencia de la variación del sistema poroso -promovido por el ácido orgánico- sobre los procesos de alquilación e isomerización objeto de esta Memoria.

8.- Finalmente hemos tenido que sintetizar una serie de productos orgánicos (algunos no comerciales) que se han precisado como reactivos o como patrones en cromatografía de gases, técnica ésta preferentemente utilizada en las valoraciones analíticas realizadas.

5

I

**ANTECEDENTES
BIBLIOGRAFICOS**

1.1 REACCIONES DE FRIEDEL Y CRAFTS

La reacción de Friedel y Crafts fué definida inicialmente por C. C. Price en la "Enciclopedia Británica", como aquel proceso por el que se unían dos o más moléculas orgánicas a través de enlaces carbono- carbono, bajo la influencia de ciertos haluros metálicos fuertemente ácidos. Sin embargo, actualmente esta definición se ha ampliado para englobar también la formación de otros enlaces C-O, C-N, C-S, C-X, C-P, C-D, C-B y algunos otros. No obstante, el proceso de Friedel y Crafts más típico consiste en la reacción de un núcleo aromático con un halogenuro de alquilo, un halogenuro de acilo, un alcohol, una olefina, etc. Es decir, cualquier compuesto que, en general, sea capaz de generar carbocationes en presencia de un catalizador electrófilo.

Por otra parte, el concepto de catalizador de Friedel y Crafts, aplicado en un principio únicamente al tricloruro de aluminio anhidro (2), se ha ido extendiendo hasta abarcar un conjunto de compuestos muy diversos que pueden dividirse según Olah (3), en siete clase fundamentales:

- 1) Ácidos de Lewis: AlCl_3 , BF_3 , AlPO_4 , etc.
- 2) Haluros y alcóxidos metálicos: alquilaluminios y alquilboros.
- 3) Ácidos protónicos (ácidos de Brönsted): HCl , H_3PO_4 , etc.
- 4) Óxidos y sulfuros ácidos ("calcuros ácidos")

solos o mezclados: OBe , Cr_2O_3 , P_2O_5 , ThO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, sílice-alúmina, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MoS_2 , MoS_3 , etc.

- 5) Resinas de intercambio catiónico.
- 6) Agentes metatéticos formadores de cationes:
 AgClO_4 , AgBF_4 , AgSbF_6 , AgPF_6 , Ag_3PO_4 , etc.
- 7) Cationes carbonio estables y complejos catiónicos.

Como agentes alquilantes se pueden utilizar haluros de alquilo, olefinas (a presiones elevadas), haloalquenos, alcoholes, éteres, cicloparafinas, isocianatos, isotiocianatos e, incluso, compuestos heterocíclicos como aziridinas.

Como agentes acilantes son utilizados haluros de acilo, acilisocianatos (R-CONCO), acilisotiocianatos (R-CONSO) $\text{R-CN} + \text{H}^+$ (reacciones referibles a la de Gattermann que utiliza $\text{CNH} + \text{ClH}$), $\text{CO} + \text{ClH}$ (reacción de Gattermann-Koch), anhídridos, ácidos, etc.

El mecanismo del proceso de Friedel y Crafts si que las fases típicas de toda sustitución electrófila sobre sistemas π -donadores, σ -donadores o n -donadores:

- 1ª Interacción entre reaccionantes y catalizador
- 2ª Subsiguiente reacción del sustrato con el complejo reaccionante-catalizador.
- 3ª Eliminación o adición del carbocatión formado en la fase 2ª.

La fase de complejamiento del reaccionante con

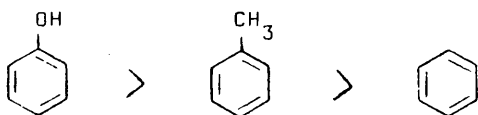
el catalizador ácido induce la suficiente polaridad como para convertir aquél en un agente electrófilo. La polarización y, en última instancia, la ionización del complejo reaccionante-catalizador, es esencial en cualquier sistema Friedel y Crafts.

1.2 REACCIONES DE ALQUILACION EN FASE GASEOSA

Las reacciones de Friedel y Crafts pueden realizarse también en fase gaseosa, siendo en general éstas más rápidas y con rendimientos superiores.

Los agentes alquilantes utilizados en este caso son los mismos a que hicimos referencia en el apartado anterior, con predominio de alcoholes y olefinas. Estas parecen conducir a mejores rendimientos que los primeros, pero son de difícil manejo; por ésto, se suelen emplear los alcoholes a pesar de que requieren mayores proporciones de catalizador sólido. Algunos autores -como Ipatieff y Schmerling (4)- suponen que el agente alquilante verdadero es la olefina: la formación de ésta por deshidratación del alcohol, llevaría aparejada la utilización de una cantidad adicional de catalizador (en el caso del metanol, la alquilación supondría la deshidratación al éter correspondiente). Otros autores, sin embargo, han postulado la formación de complejos intermedios entre el alcohol y el catalizador para explicar la necesidad de un exceso de éste.

La reacción transcurre mejor cuanto más activado esté el núcleo aromático, así:



de tal forma que sustancias bastantes desactivadas, como el nitrobenzeno, son utilizadas con frecuencia como disolventes por su falta de reactividad. No obstante, a medida que el núcleo es tá más activado la reacción marcha mejor, pero se presenta el problema de la falta de selectividad debida a la aparición de polialquilaciones, desproporción, isomerizaciones, etc. Esto exige un riguroso control de las condiciones para lograr un rendimiento máximo en la reacción de alquilación normal. Por otra parte, la naturaleza y cantidades del catalizador empleado influyen decisivamente en la alquilación de los núcleos aromáticos diferentemente activados. Así, Tsukervanik y Vikhrova (5), utilizando un exceso de tricloruro de aluminio y temperaturas elevadas, logran la alquilación del tolueno con diferentes alcoholes, lo cual no es factible con una cantidad estequiométrica de catalizador. Sin embargo, no logran alquilar el benceno.

La velocidad de alquilación y el rendimiento del proceso dependen, en gran medida, del alcohol u olefina empleado. Mamedaliev y Mischev (6), al utilizar como agentes alquilantes olefinas, encuentran que la reacción transcurre mejor en el orden: isobutileno > butileno > propileno > etileno. Es decir, sigue el mismo orden que la estabilidad de los carbocationes respectivos. Otha (7), trabajando también con olefinas, había llegado a la misma conclusión de que la facilidad de alquilación aumenta con dicha estabilidad.

Cuando un carbocation puede transformarse en otro más estable, se produce la correspondiente isomerización. En la reacción entre isobutileno o alcohol sec-butílico y un sustrato aromático, se llega a los ter-butil derivados, como productos principales de reacción (8).

Sin embargo, Kraus y col. (9) en reacciones relacionadas con éstas, tal como la desalquilación catalítica de alquilfenoles, encuentran un orden opuesto en cuanto a la reactividad del grupo alquilo, resultados que concuerdan con los obtenidos por Rase y Kirk (10) en reacciones de desalquilación de alquilbencenos.

Las relaciones sustrato aromático/agente alquilante varían según la reacción y características del catalizador y, en general, se precisa una serie de ensayos previos para llegar a una conversión óptima en el producto deseado. Normalmente, parece ser que cuando aquella relación es inferior a la unidad el rendimiento es mayor, pero a la vez son mayores las proporciones de subproductos aparecidos al final de la reacción. Es decir, que si bien por una parte se aumenta la conversión global, por otra se pierde selectividad. Por ésto, muchos investigadores utilizan un exceso de sustrato aromático frente al agente alquilante con el fin de obtener sólo productos de monoalquilación.

En lo que se refiere al llamado tiempo espacial -representado normalmente por W/F , definido como el peso de catalizador utilizado, en gramos, por caudal de sustrato aromático que entra en el reactor-, se precisan valores elevados del mismo para llegar a buenos rendimientos (11). Es sumamente importante encontrar un tiempo espacial óptimo para cada tipo de reacción y de catalizador. Trabajando a tiempos espaciales elevados se producen reacciones secundarias de desalquilación, polialquilación, etc y se incrementa la proporción de isómero meta.

Un factor de gran importancia cuando se opera en reacciones orgánicas en fase gaseosa, es la temperatura. La fa

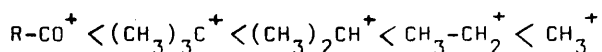
cilidad de formación de los cationes con la temperatura sigue el orden:

Terciario > Secundario > Primario

Asimismo, y dentro del campo de los cationes primarios, la facilidad de formación crece con el peso molecular del compuesto que los produce. Por ejemplo, Inoue y Enomoto (12) encuentran que en la etilación de fenol con etanol la temperatura necesaria es 50°C inferior a la de metilación con metanol.

La temperatura influye también de forma decisiva en el ataque competitivo del agente alquilante sobre los centros nucleófilos de tipo- π (carbonos del núcleo aromático) y de tipo-n (pares de electrones sin compartir del oxígeno, en el caso de los fenoles), que originarían, respectivamente, productos C-alkilados y O-alkilados, cuando existen ambas posibilidades de alquilación. En general, con el incremento de la temperatura la O-alkilación decrece en favor de la C-alkilación.

La relación de isómeros orto/meta+para depende de la temperatura (13), decreciendo con ésta, aunque no de forma acusada, y del agente alquilante utilizado. Así, la distribución de isómeros está influida en gran manera por la actividad del reactivo atacante, es decir, por su carácter electrófilo. Brown y Le Roi Nelson (14) comprobaron que en la serie:



ordenada según la electrofilia, en sentido creciente, la cantidad de isómero meta que se forma a partir de estos cationes au

menta en el sentido opuesto.

Existen, básicamente, dos interpretaciones para explicar la formación del producto de orientación anómala. La primera en términos de que el control cinético conduciría a la alquilación directa, mientras que el control termodinámico conduciría a los productos de isomerización. La segunda interpretación supone la creación de un complejo común a los dos caminos probables de reacción, alquilación e isomerización; la evolución del complejo predominantemente en uno u otro sentido, dependería de las condiciones experimentales de reacción (15).

Son numerosas las referencias bibliográficas sobre procedimientos que permiten obtener de forma preponderante uno de los isómeros al introducir un segundo sustituyente en el núcleo aromático, por el proceso de Friedel y Crafts. Yashima y col. (16) utilizando zeolitas a las que se ha añadido sulfatos obtienen selectivamente p-xileno, por metilación de tolueno con metanol. La adición de pentóxido de fósforo al tricloruro de boro hace que en la alquilación de halógenobencenos se obtenga, preferentemente, el isómero orto, mientras que ligeras trazas de platino hacen que la reacción conduzca al isómero para (17).

Van Sorge (18), al llevar a cabo la alquilación de fenol con metanol sobre un sistema catalítico $MgO-Mn$, tratan a éste previamente con vapores de metanol, con lo que aumenta la selectividad del 2,6-xilenol.

Hausigh y col. (18) en la alquilación de fenol con etanol sobre alúmina, inyectan en el reactor los reactivos conteniendo un 2-6% de agua, obteniendo así o-etilfenol con el da selectividad.

Variando únicamente la proporción de agente alquilante, Wada (20,21) consigue preparar 2,3-dialquilfenoles y 2,5 - dialquilfenoles con selectividades del 58% y 83%, respectivamente, por alquilación de m-alquilfenoles con alcoholes, empleando un catalizador de hierro-óxido de cinc. Para la obtención de los 2,3-dialquilfenoles utiliza cantidades superiores a diez moles de alcohol, mientras que el isómero 2,5- es obtenido con cantidades de agente alquilante inferiores a las precedentes.

I.3. ALQUILACION DE FENOL CON ALCOHOL Y ETÉRES EN FASE GASEOSA

Las reacciones de alquilación de fenol en fase gaseosa con alcoholes como agentes alquilantes, se ha llevado a cabo desde 1897, habiéndose estudiado una amplia variedad de aquéllos: de cadena lineal o ramificada, cíclicos, olefinicos y aromáticos. Como catalizadores de estos procesos se han empleado una extensa gama de compuestos.

Uno de los más tempranos investigadores en esta área fué Ipatieff (22, 23), estudiando la alquilación de fenol con alcohol metílico sobre alúmina a 440°C y 220 atm. de presión. Asimismo realizó experiencias con etanol y n-propanol como agentes alquilantes (24). Apparently se requerían altas presiones, puesto que Briner y col. (25) al llevar a cabo la misma reacción a presión atmosférica sólo obtuvieron hexametilbenceno.

Churkin y col. (26) han comprobado que la reacción en fase gaseosa no necesita presión, precisándola, por el contrario, en fase líquida si se quiere llegar a obtener cresoles con rendimientos considerables.

Cullinane y Chard (27) pusieron de manifiesto la importancia de la naturaleza del catalizador y las condiciones

de reacción en estas alquilaciones.

Actualmente, la bibliografía sobre estos procesos aparece la mayoría de las veces bajo patentes (28) por lo que resulta muy ambigua. Los datos bibliográficos suelen hacer referencia al tiempo espacial, temperatura y relaciones molares fenol/alcohol, estando poco comentadas variables tan importantes como las propiedades texturales y acidez del catalizador utilizado. Pasamos a reseñar las citas más destacadas.

Es posible que los catalizadores más empleados en este tipo de reacciones hayan sido los óxidos metálicos (29). En cabeza de todos ellos figura la alúmina, sólo (22-27, 30-32) o como soporte de otros materiales (33, 34).

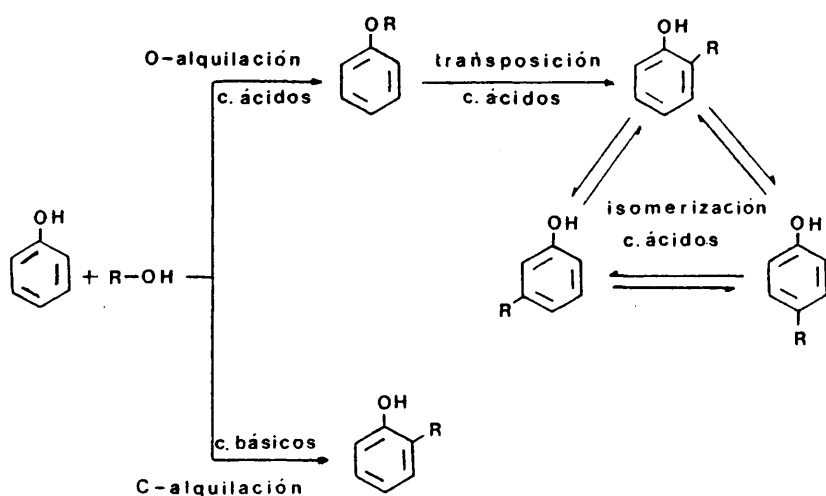
Utilizando alúmina, Kanan y Pillai (31) observaron que la C-alquilación se produce preferentemente en la posición orto y que la relación O-alquilación/C-alquilación depende de la estructura del alcohol, puesto que el grupo alquilo tiende a colocarse en las posiciones menos impedidas estéricamente.

Churkin y col. (35) aprecian que, a medida que la temperatura va aumentando, disminuyen los productos de O-alquilación a favor de los de C-alquilación, y entre éstos disminuye la proporción de orto y para en favor del isómero meta.

Al pasar la mezcla de fenol-metanol sobre alúmina a 380°C, Jonas (36) observa que el metanol se convierte, en parte, en éter dimetílico y comprueba que al utilizar dicho éter como agente metilante se llega a los mismos resultados que con el alcohol.

Sheffer y col. (34) utilizan la alúmina como soporte de fosfatos de aluminio comerciales, en la alquilación de fenol con metanol y etanol. Estos autores estudian también, operando a temperaturas de 325-485°C, la isomerización del éter fenólico a alquifenoles, comprobando que no tiene lugar el proceso contrario de isomerización de alquifenoles a éter fenólico.

En cuanto a los aspectos mecanísticos del proceso, Sheffer (34) postula que la reacción puede ir por dos caminos: vía O-alquilación, o por una vía C-alquilación directa. Existe una interesante aportación bibliográfica en las conclusiones obtenidas por Inoue y Enomoto (12, 37, 38). Estas conclusiones pueden esquematizarse así:



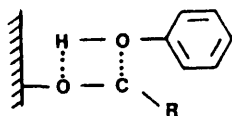
En los centros ácidos del catalizador tiene lugar una O-alquilación. Seguidamente, el éter fenólico formado se transpondría al o-alquifenol correspondiente, y después éste

te se isomerizaría a los isómeros meta y para. Estas tres reacciones consecutivas que terminarían dando productos de C-alquilación ocurrirían pues, en los centro ácidos del catalizador.

En los centros básicos del catalizador, si los hay, tendría lugar una C-alquilación directa, que originaría principalmente el o-alquilfenol, ya que en dichos centros no se producirían prácticamente reacciones de isomerización.

Estos autores comparan la actividad catalítica de la alúmina con la de los sistemas sílice-alúmina y óxido de magnesio-alúmina (37), y postulan que la proporción de isómero meta obtenida es paralela a la acidez de los catalizadores utilizados. Investigan también por espectroscopia infrarroja las especies adsorbidas del fenol y metanol sobre estos catalizadores. Tanto uno como otro se adsorben fuertemente - el fenol, formando fenolatos metálicos-, con lo que Inoue y Enomoto concluyen que la alquilación sucede a través de una condensación bimolecular de los dos reactivos sobre la superficie del catalizador.

Con el sistema catalítico ácido fosfórico-Kieselguhr (12) encuentran que la adsorción del metanol es superior a la del fenol. Por esto suponen que el metanol, fuertemente adsorbido sobre los centros ácidos del catalizador, reacciona con el fenol en estado gaseoso, formando el alquilfeniléter, probablemente, según el esquema:



Por otra parte, se sabe que algunos óxidos metálicos son capaces de producir la alquilación de fenol en la posición orto selectivamente. Así, MgO (39), CeO_2 (40), FeO (41), y $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ (42) producen o-cresol y 2,6-xilenol en la reacción en fase gaseosa entre fenol y metanol, en el intervalo de temperatura de 400-500°C.

Estos resultados sugirieron que ocurre una C-alquilación directa en la posición orto, sin formarse el éter fenólico, y que la isomerización a meta y a para no se verifica, debido probablemente al carácter básico del catalizador, lo que está de acuerdo con las conclusiones de Inoue y Enomoto.

En la actualidad son muchos los autores que están tratando de analizar los distintos parámetros de la reacción de alquilación de fenoles con alcoholes (43) como Shatalin y col. (44) que estudian el mecanismo de la alquilación de fenol con metanol en γ -alúmina, observando también las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador por espectroscopia infrarroja.

Tanabe y Nishizaki (45) han realizado interesantes estudios para explicar la selectividad que presentan diferentes óxidos metálicos, como catalizadores, en la alquilación de fenoles con metanol. Mediante técnicas cinéticas y de espectroscopia IR de fenol y o-cresol adsorbidos sobre los catalizadores, han puesto de manifiesto que la selectividad de la alquilación en orto depende de la forma en que se encuentran adsorbidos los compuestos citados sobre la superficie del catalizador. Esta adsorción depende, a su vez, de las características ácido-básicas del catalizador.

Los centros activos responsables de la metilación selectiva a la posición son básicos o ácidos relativamente débiles. A la vista de estas conclusiones, los autores utilizan un nuevo catalizador TiO_2 - MgO que satisface estos requisitos y presenta una alta selectividad orto.

Yoshida y col. (46) establecen la correlación entre la microestructura de diversos catalizadores $\text{M-Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mg, Ca, Ba, Cu, Zn, Mn, Co, Ni}$).

Son muy numerosas las referencias encontradas sobre la obtención de forma selectiva de 2,6-xilenol por alquilación de fenol con metanol, ya que aquél es un producto de gran interés para la fabricación del polímero termorresistente polióxido de 2,6-dimetilfenileno. Smith (47) emplea para su obtención una mezcla de óxidos de cobre, cinc y cromo, como catalizador, mientras que Inoue y Enomoto (48) utilizan el sistema catalítico óxido de cerio-óxido de manganeso y óxido de magnesio. Kawamata y col (49) alcanzan un 93% de selectividad en dicho fenol con el catalizador formado por combinación de óxido de cromo, óxido de estaño y sulfato.

El óxido magnésico puro ha sido utilizado para obtener con elevada selectividad 2,6-xilenol (50) y 2,4,6-trimetilfenol (51) a temperaturas superiores a 450°C. Según Funakoshi y col. (52) al empleo del sistema óxido níqueloso-óxido magnésico, a temperaturas de 350-470°C con un gran exceso de alcohol frente a fenol, conduce selectivamente a 2,6-xilenol. Con el sistema óxido magnésico-óxido de plomo (53) obtienen resultados análogos, aunque la temperatura de reacción fué de 450°C. Van Sorge (18) emplea como sistema catalítico, para ob

tener fenoles alquilados en orto, óxido de magnesio- manganeso como se ha indicado anteriormente.

También el óxido de manganeso (54), con un exceso de metanol frente a fenol, a 430°C, conduce al 2,6-xilenol con un 83% de selectividad. Con este óxido combinado con silice y óxido cálcico (55), se alcanza a la misma temperatura, un 95% de selectividad en dicho producto.

Wada, al llevar a cabo la alquilación de fenol con metanol sobre el sistema óxido de hierro- óxido de cinc a 350°C, en presencia de dióxido de carbono para prevenir la descomposición del alcohol, obtiene o-cresol y 2,6-xilenol con un 96% de selectividad (56). El mismo autor indica que al realizar la alquilación de m-alquilfenoles con diferentes proporciones de alcohol pueden obtenerse selectivamente 2,3-dialquilfenoles (20) ó 2,5-dialquilfenoles (21).

El óxido de cinc combinado con otros óxidos ha sido empleado por Tanabe y col. (57). Este investigador en un trabajo reciente (58) estudia las propiedades ácido-base del sistema catalítico Al_2O_3-ZnO , indicando que al aumentar el contenido en óxido de cinc decrece la acidez superficial. La alquilación de fenol con metanol sobre el sistema Al_2O_3-ZnO (1:9) conduce a o-cresol y 2,6-xilenol, con un 100% de selectividad.

El catalizador formado por la combinación $MO - Fe_2O_3$, donde M representa un metal, es utilizado por Kotanigawa y col. (59) para la o-metilación del fenol, comprobando que la actividad catalítica depende del metal, siguiéndose el orden: $Cu > Zn > Ba > Ca > Co > Mn > Mg > Ni$.

En un trabajo posterior Kotanigawa (42) propone para la metilación selectiva del fenol en posición orto, sobre $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, el siguiente mecanismo: el fenol se disocia sobre la superficie del catalizador en ión fenóxido y un protón, quedando adsorbido el metanol sobre éste último para formar el catión metilo. Como la distancia entre el ión fenóxido y el protón viene gobernada por la longitud del enlace O-H del fenol, el catión metilo estará situado en un lugar próximo a la posición orto de la especie aniónica, produciéndose así la alquilación de esa posición.

Los hidróxidos alcalinos, a altas temperaturas, son empleados por Wollensak (60) como catalizadores de la alquilación con alcoholes primarios y secundarios. Smith (61) los utiliza mezclados con óxidos metálicos, en la o-alquilación selectiva de fenol con diversos alcoholes.

Los carbonatos metálicos, bien puros o bien formando parte de sistemas catalíticos, han sido bastante utilizados en procesos de alquilación. Así, Wada (62) emplea el carbonato de bario para la alquilación de fenol con metanol, obteniendo 63% de o-cresol, 13% de 2,6-xilenol, 9% de anisol y 15% de o-metilanisol. Yonemitsu y col. (63) con el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, alcanzan un 93% de selectividad en 2,6-xilenol. Asimismo, el sistema $\text{CaO-CO}_3\text{Ca}$ es otro catalizador selectivo para la obtención de dicho producto (64).

Los ácidos inorgánicos han sido empleados con relativa frecuencia aunque no tanto como en fase líquida como catalizadores de Friedel y Crafts en fase gaseosa, solos o soportados. Inoue y Enomoto (12) utilizan el sistema ácido

fosfórico-Kieselghur, como ya se ha indicado, en la alquilación de fenol con metanol, etanol e isopropanol a temperaturas de 250 y 450°C, obteniendo un 40% de isómero meta. Limanova y col. (65) alcanzan un 77% en p-cresol, a 275-300°C, con el mismo sistema catalítico, encontrando que la relación molar óptima fenol/metanol es 2:1 ó 5:1 a esas temperaturas. Estos autores también han utilizado como catalizadores el ácido fosfórico soportado sobre gel de sílice y aluminosilicatos (66).

Unemura y col. (67) con una mezcla 1:1 de ácidos bórico y fosfórico, logran la producción de anisol en un 93 por ciento, al alquilar fenol con metanol a 500°C.

El ácido fosfórico sólo, ha sido utilizado por Iorameshvili y col. (68) para alquilar fenoles y anisoles con alcohol 3-fenilpropargílico, llegando a rendimientos del 53 al 64%.

Nauruzov y Kuchkarov (69), con alcoholes secundarios y primarios y utilizando ácido polifosfórico como catalizador, alcanzan rendimientos superiores al 65%. También con dicho ácido, Kozlov y col. (70) llevan a cabo la alquilación de fenol con metanol y etanol, obteniendo anisol y fenetol en un 60 y un 66%, respectivamente.

Los ácidos bromhídrico y clorhídrico sobre alúmina (71) y sobre cromo (72) han sido empleados asimismo como catalizadores de la alquilación de fenol con metanol a temperaturas superiores a 230°C.

Por otra parte también, se han utilizado ácidos

de Lewis como catalizadores. Por ejemplo el trifloruro de boro puro -empleando tetracloruro de carbono como disolvente- o formando parte del sistema fosfato- trifloruro de boro-sílice, aparece descrito en la bibliografía como un catalizador muy eficiente (72, 74). El trifloruro de aluminio se ha comprobado es más selectivo para la O-alquilación y para la C-alquilación, en la posición orto, que la alúmina (75).

En esta misma línea se han utilizado diversos cloruros como el de hierro y el de cinc. El primero ha sido empleado en la alquilación de fenol, cresoles y anisol (76). Y el cloruro de cinc ha sido probado, con éxito, en la alquilación de fenol con alcoholes de peso molecular elevado (77).

Venuto y col. (78) emplean aluminosilicatos cristalinos "tipo faujasitas" cuyos cationes pueden intercambiar diversos metales, incluidos los de tierras raras. La alta acidez de las faujasitas las hace muy recomendables para la alquilación de compuestos aromáticos, como benceno, fenol y tiofeno, con olefinas, alcoholes y haloalcanos. Zeolitas KL modificadas con cloruro de aluminio o cerio son utilizadas por Areshidze y col. (79) en la metilación de fenol.

Dimitriev y col. (80) obtuvieron alquilfenoles cuando hacían pasar olefinas, alcoholes y un trímero de propileno sobre fenol, en presencia de resinas de intercambio tipo KU-2, con relaciones molares sustrato aromático/agente alquilante de 1/2 y temperaturas relativamente bajas. Sarankina y col. (81) han utilizado resinas del mismo tipo en la alquilación de fenol con alcoholes terciarios de elevado peso molecular, alcanzando rendimientos del 75 al 96%.

Alovitdinov y col. (82) han aplicado como catalizadores de la alquilación de fenol con alcoholes resinas de intercambio catiónico, obtenidas por copolimerización del ácido α -vinilfosfónico con varios monómeros vinílicos. Recientemente Belov y col. (83) publicaron también unos artículos sobre la alquilación de fenoles en presencia de resinas de intercambio.

Por último, indicaremos que Attina y col. (84) llevan a cabo un estudio muy interesante sobre la reactividad intrínseca del átomo de oxígeno (centro nucleófilo de tipo n) y del anillo (centro nucleófilo de tipo π) en fenoles y éteres aromáticos, frente a agentes electrófilos con carga. Estudian la alquilación de fenol y anisol en fase gaseosa, por el catión terbutilo, obtenido por radiólisis de neopentano, en ausencia de catalizadores y en estado diluido, con lo que quedan eliminados la solvatación, los pares iónicos, etc.

Sobre la alquilación de fenol con éteres en fase gaseosa, casi toda la bibliografía existente y no muy amplia, se encuentra en forma de patentes (85, 86, 87). El mecanismo de estas alquilaciones con éteres como agentes alquilantes implica especies iónicas intermedias, cuya formación depende de la estructura del éter, el cual debe sufrir, inicialmente, un proceso de fragmentación. Las reacciones de ruptura de éste y subsiguiente alquilación son función de la basicidad del éter y de la acidez del catalizador.

El catalizador más empleado en la alquilación de fenol con éteres en fase líquida, es el trifloruro de boro (87, 89). En presencia del mismo, el fenol experimenta un proceso

de metilación total dando lugar al pentametilanol.

Como se puede observar, la amplia bibliografía existente sobre la alquilación de fenol con alcoholes y éteres en fase gaseosa, demuestra la enorme importancia industrial que el proceso presenta en la actualidad.

1.4. REACCIONES DE DESPROPORCION, DESALQUILACION E ISOMERIZACION DE FENOLES EN FASE GASEOSA

La primera referencia bibliográfica que aparece sobre desalquilación de fenoles es una patente del año 1.928 para la Sociedad de Estudios y de Explotación de las Materias Orgánicas de Francia (90), en la que se hace constar que, al calentar cresoles a 430°C, en presencia de ciertos catalizadores metálicos soportados, se originan benceno y tolueno.

El desplazamiento de un grupo alquilo en los alquilfenoles puede ser efectuado bien en fase líquida (homogénea), o bien en fase gaseosa (heterogénea) haciendo pasar los reaccionantes orgánicos en fase vapor sobre catalizadores sólidos. El primer método tiene poco interés desde un punto de vista práctico, puesto que requiere un gran exceso de catalizador, ya que los alquilfenoles reaccionan con él.

Con respecto a las reacciones de isomerización, en fase gaseosa, tienen lugar mucho más rápidamente en los alquilfenoles que en los alquilbencenos.

Por ejemplo, la isomerización y desproporción de cresoles y xilenoles puede ser llevada a cabo a temperaturas de 50 a 100°C más bajas que en el caso de los xilenos (91, 92).

Son muy variados los catalizadores utilizados en

estos procesos: aluminosilicatos (91, 94); alúmina activada por tratamiento con ácido fluorhídrico, fluoruro de amonio (95) o cloruro de hidrógeno (96); fluoruros de aluminio, alúmina en combinación con fluoroboratos y fluorotitanatos (94, 97); catalizadores mezclas de óxidos de zirconio, berilio y silicio (92), y arcillas naturales (98). Normalmente, la isomerización de los alquilfenoles sobre estos catalizadores va acompañada de su desproporción, desalquilación y cambio del grupo hidroxilo por hidrógeno.

Las alúminas, solas o soportadas, han sido los catalizadores empleados con más frecuencia. Sharp y col. (99) con γ -alúmina y a temperaturas de 400-470°C, convierten los cresoles en fenol, mientras que Kochlöfl y col. (97) isomerizan, con el mismo catalizador, mezclas de cresoles que contienen un 35% de isómero meta a una mezcla cuya riqueza final en dicho isómero es del 59%. A una temperatura de 470°C, con el sistema alúmina-bauxita, en presencia de hidrógeno, Good y Holzman (95) a partir de una mezcla equimolecular de los tres cresoles llegan a otra de una composición del 27% en o-cresol, 59% en m-cresol y 14% en p-cresol.

El sistema sílice-alúmina fué empleado por Pigman y col. (91) para la isomerización de cresoles y xilenoles a 344°C y 0,4 atmósferas. Este mismo sistema ha sido utilizado en la isomerización y desalquilación de otros productos, (por ejemplo, los etilfenoles sufren desalquilación a fenol). En la desalquilación se han llegado a identificar diversas sustancias, como antraceno, naftaleno, benceno y xantatos, a temperaturas comprendidas entre 450-500°F (92, 93).

Cuando el catalizador posee algo de fluor, parece ser que su actividad catalítica aumenta considerablemente frente a las reacciones de isomerización, desalquilación y desproporción (100). Kraus y col. (101) han hecho uso del sistema fluoroboratos- γ -alúmina ($\text{Al}(\text{BF}_4)_3$ - γ - Al_2O_3), observando que su actividad catalítica era proporcional a la cantidad de centros ácidos del sistema. Posteriormente, comprobaron que la isomerización y la desproporción, tienen lugar en centros diferentes. Así, pequeños envenenamientos de los centros ácidos con nitrógeno básico (piridina, quinoleína) hacen aparecer solamente productos de isomerización. Los centros de mayor fuerza ácida son capaces, por otra parte, de provocar procesos de desproporción. La presencia de trazas de tiofenoles hace que la reacción transcurra nada más que vía isomerización. En un estudio posterior, Kraus y col. (9) llevan a cabo la isomerización de los etilfenoles, propilfenoles, isopropilfenoles, butilfenoles y terbutilfenoles llegando a las siguientes conclusiones:

- los etilfenoles sufren isomerización, desalquilación y desproporción, mientras que los demás alquilfenoles sólo experimentan isomerización y desalquilación.

- la extensión en que se verifica la isomerización de los alquilfenoles con grupos alquilo lineales, es semejante a la de los etilfenoles, mientras que si los grupos alquilo son ramificados, se isomerizan en menor extensión.

- la velocidad de desalquilación se incrementa con el número de átomos y las ramificaciones del grupo alquilo

Así la reactividad del p-isopropilfenol, frente al proceso de isomerización, es cincuenta veces superior a la del p-propilfenol.

- el orden de reactividad de isomerización encontrado es: etilo > propilo > isopropilo = terbutilo.

- los isómeros orto son más reactivos que los para y los meta parecen presentar una reactividad intermedia, aunque es difícil afirmarlo tajantemente, puesto que estos isómeros sufren desalquilación principalmente.

Con objeto de estudiar el mecanismo de la isomerización, Inoue y Enomoto utilizando como catalizadores Al_2O_3 (37) y ácido fosfórico-kieselghur (12) efectúan la isomerización de o-cresol, o-etilfenol y o-isopropilfenol, y sus isómeros m- y p-, en presencia de fenol marcado con ^{14}C . Utilizando técnicas radiogascromatográficas para el análisis de los productos, encuentran que la radiactividad de los m- y p-cresoles originados fué sólo un 20% de la del fenol marcado añadido, lo que les hace pensar que los cresoles se isomerizan intramolecularmente. La radiactividad específica de los m- y p-etilfenoles obtenidos fué sólo un 30% de la inicial y la de los m- y p-isopropilfenoles un 50%, resultados que sugieren que los grupos etilo e isopropilo pueden existir como cationes estables en el curso de su migración a las posiciones m- y p- (mecanismo intermolecular). También señalan estos autores que la isomerización tiene lugar en los centros ácidos del catalizador, y la extensión en que se verifica dicho proceso depende de la fuerza ácida del catalizador.

En la actualidad algunos procesos de isomerización de alquilfenoles se emplean como métodos preparativos de sus isómeros. Así, Kominami y col. (102) obtienen el o-cresol por isomerización de m- y p-cresoles a 200-500°C en presencia de fenol o alúmina con BF_3 ó SiF_4 como catalizadores. Sin embargo, al estar casi siempre bajo patentes los datos bibliográficos no son muy precisos, hecho que sucede también con los procesos de desproporción o transalquilación de fenol con fenoles polialquilados (103). En este sentido, Alscher y col. (104) en una patente belga describen la obtención del o-cresol a partir de una mezcla de fenol y metilfenoles a 450-650°C y 15-50 bar de presión, pero no indican el catalizador utilizado.

Leach (105) obtiene cresoles por desproporción de fenol y xilenoles sobre MgO activado con WO_3 , ZnO / UO_2 a 450°C. Posteriormente, este mismo autor ha ensayado, con éxito, un sistema catalítico constituido por 89% MgO , 3% WO_3 , 3% SiO_2 , 3% Na_2SiO_3 y 2% grafito, para este mismo proceso (106). El óxido magnésico, sólo o combinado con el fosfato de calcio, fué también empleado por Hamilton (107) como catalizador de la transalquilación de 2,4,6-trimetilfenol con fenoles con una posición orto libre, a temperaturas comprendidas entre 475° y 600°C.

I.5. REACCIONES DE TRANSPOSICION DE ALQUIL- FENILETERES

La transposición de éteres fenólicos constituye un proceso muy estudiado desde diferentes puntos de vista y referible, la mayoría de las veces, al campo de las sustituciones electrófilas aromáticas, concretamente, a la reacción de Friedel y Crafts.

La reacción en sí misma tiene poco valor preparativo, aunque Kitchen (108) en 1.948 obtuvo los isobornilfenoles por transposición del isobornilfeniléter. Actualmente, son cada vez más numerosas las aplicaciones sintéticas de este tipo de reacciones (109, 110), destacando la transposición de alquilfeniléteres en medio hiperácido ($\text{SbF}_5\text{-HF}$), descrita por Gesson y col. (111), que permite obtener fenoles meta-alquilados.

La primera referencia bibliográfica sobre estas transposiciones se debe a Hartmann y Gattermann (112), tratando isobutilfeniléter con tricloruro de aluminio, aislaron el isómero para del terbutilfenol.

Los catalizadores utilizados han sido ácidos clásicos de Brönsted (113) o de Lewis (110, 114, 115 y 116) e incluso arcillas ácidas (117) y otros compuestos naturales convenientemente modificados. Dichos catalizadores, son aplicados tanto a reacciones en fase líquida como en fase gaseosa. La reacción puede transcurrir por vía térmica -sin catalizador-

probablemente a través de intermedios radicálicos, aunque, en general, con poco rendimiento. Así, la simple calefacción del *terbutilfeniléter* (118) origina su transposición al *o*-*terbutilfenol*.

La mayoría de las investigaciones realizadas sobre estos procesos están dedicadas a determinar si su mecanismo es inter o intramolecular, lo que parece depender de la estructura del éter, de la naturaleza del catalizador y de las condiciones experimentales de la reacción. Los resultados son a veces contradictorios, llegándose a la conclusión de que en muchos casos se dan ambos mecanismos. Short y Steward (119) estudian la transposición del *bencilfeniléter* en presencia de Cl_2Zn a temperaturas elevadas, formándose 2,4-dibencilfenol. Cuando llevan a cabo la reacción con anisol en el medio contienen 4-bencilanisol, lo que les hace pensar que el proceso es intermolecular. Este argumento fué apoyado por los trabajos de Smith (118, 120) sobre transposiciones de *isopropilfeniléter*, *secbutilfeniléter* y *n-butilfeniléter*. Smith propone un mecanismo intermolecular que implica la ruptura del éter seguida de la alquilación del núcleo aromático por los fragmentos del mismo.

Sprung y Wallis (121) llevaron a cabo reacciones de transposición de éteres ópticamente activos (*secbutilfeniléter*, *secbutil-p-toliléter* y *secbutil-m-toliléter*) en una mezcla de ácidos acético y sulfúrico. Observaron que el *o*-*secbutilfenol* formado tenía una actividad óptica que correspondía el 26% a retención de la configuración y el 74% a racemización. Puesto que Wallis demostró también que la migración intermolecular del grupo *secbutilo* conduce a una racemización

total y, como la migración intramolecular de grupos alquilo asimétricos normalmente tiene lugar con retención total de la configuración, este resultado sugirió que el 26% de la transposición se verificaba intramolecularmente y el 74% por vía intermolecular. Más tarde, Hart y Elia (122) demostraron que en la transposición de los fenil y p-toliléteres del α -feniletanol; realizada en clorobenceno y con tricloruro de aluminio como catalizador, la configuración del grupo α -feniletilo en el o- α -feniletilfenol formado era parcialmente retenida (76% de retención). Esto solo puede ser explicado por un proceso intramolecular en el que el grupo α -feniletilo no está libre para racemizarse. Estos autores también indican que si la posición orto del éter no se encuentra libre, la reacción predominante es la ruptura del mismo, originando fenol.

En un intento de determinar el grado de intramolecularidad de la transposición, Dewar y Puttnam (123) llevaron a cabo una serie de pruebas en las que comparan la distribución de los productos obtenidos en las transposiciones con la de la alquilación de Friedel y Crafts de fenoles. En las reacciones de alquilación obtienen los mismos productos y proporciones similares a los obtenidos en las transposiciones, pero la relación de o- a p-alquilfenoles es superior en estas últimas, sugiriendo ésto un alto grado de intramolecularidad. Dewar postuló que el grupo alquilo migraría como un ión carbono complejoado con el sistema π del fenol, de modo que retendría su estereoquímica. Esto explicaría, por otra parte, el mayor valor de la relación o-/p- de los productos de transposición frente a los de alquilación.

En cuanto a la marcha de la transposición sin

catalizador por vía térmica, Elkobaisi y Hickinotchen (124) indican que el bencilfeniléter calentado a 250°C origina o- y p-bencilfenoles, obteniéndose también fenol y tolueno, lo cual indica que la reacción térmica es, al menos parcialmente, intermolecular.

Todas las citas anteriores hacen referencia a este proceso realizado en fase líquida. El mecanismo en fase gaseosa es asimismo inter o intramolecular e incluso mixto. Cullinane y Chard (27) estudiaron la transposición del anisol sobre alúmina activada, obteniendo cresoles y fenol, producto cuya formación sólo puede ser explicada por un mecanismo intermolecular.

Recientemente, Inoue y Enomoto (12) han estudiado las transposiciones del anisol, fenetol e isopropilfeniléter sobre ácido fosfórico-kieselghur a 450, 400 y 350°C, respectivamente. Los procesos se llevan a cabo en presencia de fenol marcado con ^{14}C , y los productos de reacción son analizados por radiogascromatografía. Como los alquilfenoles producidos son radiactivos, concluyen que la transposición es intermolecular o bien sigue un mecanismo mixto. Dichos autores también han estudiado la transposición del anisol sobre alúmina, sílice-alúmina y óxido de magnesio (37), observando que con este último catalizador no hay transposición y que el mecanismo de la misma sobre alúmina parece ser mixto, (cuando efectúan ensayos de transposición en presencia de fenol marcado con ^{14}C se producen cresoles radiactivos y no radiactivos, en igual cantidad).

Al pasar vapores de anisol sobre un catalizador de $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$, Kotanigawa (42) no observa ninguna reacción. Estos resultados parecen indicar que el número de cen-

tros ácidos existentes en el catalizador determinan la extensión en que se verifica la transposición.

Ultimamente, Mazitov y col. (115) han desarrollado un modelo cinético para la transposición del anisol sobre γ -alúmina, y Ogata y col. (125) utilizando como catalizador el sistema $\text{CdO-SO}_4\text{K}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, han llevado a cabo un estudio de la transposición de anisol, fenetol y propilfeniléter.

1.6. FOSFATOS METÁLICOS COMO CATALIZADORES

Los fosfatos metálicos han sido utilizados con éxito como catalizadores en numerosos tipos de reacciones orgánicas como deshidratación (126) y deshidrogenación de alcoholes (127, 128), oxidación (129), isomerización (130), polimerización (131), condensación (132), esterificación (133), refinado (134) y alquilación (135). Recientemente Moffat (136) ha publicado una revisión muy completa sobre la preparación y caracterización de las propiedades estructurales y catalíticas de estos compuestos, así como de su aplicación a diferentes procesos. Asimismo Marinas y col. (137) han revisado la utilización de los ortofosfatos de aluminio como catalizadores en síntesis orgánica.

Concretándonos al empleo de estos compuestos como catalizadores de reacciones de alquilación de fenol con alcoholes, Sheffer y col. (34) han utilizado el ortofosfato de aluminio soportado sobre alúmina para la alquilación de fenol con los alcoholes metílico, etílico y secbutílico a temperaturas comprendidas entre 285 y 485°C, obteniendo alquifenoles y alquifeniléteres con conversiones superiores a las alcanzadas con otros catalizadores.

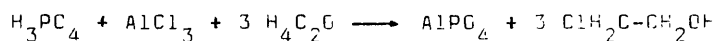
Nozaki y Kimura (138) han realizado un estudio de la catálisis de la reacción de alquilación de fenol con metanol por ortofosfatos metálicos. Los fosfatos por ellos empleados han sido: $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, 78%; SPO_4 , 47%; $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, 8% ;

Al PO_4 , 9% ; CrPO_4 , 19% ; $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, 6% , los números que se indican a continuación de cada uno de ellos, representan las conversiones totales alcanzadas en experiencias realizadas a una temperatura de 460°C , a un tiempo espacial de 14,5 g.h/mol y una relación molar fenol/metanol de 1/2. Estos autores relacionan la actividad catalítica con las propiedades ácido-base de estos compuestos concluyendo que con el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, único fosfato que posee una basicidad de 0,053 mmol/g ($\text{H}_0 = 7,1$) es con el que se obtiene mayor selectividad en orto-metilación mientras que sobre el BPO_4 que no posee centros básicos se produce el anisol mayoritariamente.

El $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ha sido utilizado también en reacciones de transalquilación de fenol con trimetilfenoles, en fase gaseosa (107).

La preparación de estos fosfatos se suele llevar a cabo de una forma muy simple, mezclando dos sales, una que contenga el metal como catión y otra conteniendo el anión fosfato y provocando la precipitación de fosfato metálico, en diferentes medios. El tratamiento térmico posterior al que se somete el precipitado tiene también una profunda influencia sobre las propiedades catalíticas del producto final.

Kearby (139), en 1.962, fué el primero en dar cuenta de la síntesis y de la actividad catalítica de unos nuevos ortofosfatos de aluminio gelificados -"claro transparentes" en denominación de este autor- obtenidos a partir de ácido fosfórico y cloruro de aluminio, y precipitados en presencia de óxido de etileno en solución acuosa:



Estos geles poseen mayor acidez, superficie específica y estabilidad que los catalizadores de sílice-alúmina, y pueden ser utilizados no sólo como catalizadores sino también como soportes adsorbentes.

En nuestro equipo de trabajo se han sintetizado diversos ortofosfatos de aluminio utilizando el método de Kearby pero con diferentes bases en lugar del óxido de etileno (140). También se ha realizado estudios de las modificaciones texturales y de acidez que se producen en los fosfatos, por la adición de ciertos reactivos, como ácido oxálico (141) o urea (142) al medio de preparación de estos compuestos. Asimismo se han sintetizado sistemas catalíticos, ortofosfato de aluminio-alúmina (143) y ortofosfato de aluminio-sílice (144) con diferentes proporciones de cada componente.

Todos estos compuestos por sus propiedades físico-químicas apropiadas, han sido empleados como catalizadores en diversas reacciones orgánicas, obteniéndose satisfactorios resultados.

I.7. CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DE LOS CATALIZADORES

I.7.1. PROPIEDADES TEXTURALES

Es bien conocido (145) que la actividad y selectividad de un catalizador heterogéneo depende las propiedades inherentes a sus componentes, de su estructura física y de las condiciones de operación en la reacción para la que será utilizado. Aunque en un principio la preparación de un catalizador casi caía en el campo de la Alquimia, un conocimiento teórico profundo, unido a los modernos procedimientos de análisis de superficie, han transformado la Catálisis de un arte a una ciencia.

Según Trimm (146) la elección de un catalizador supone una serie de requerimientos:

- a) Conocimiento de la reacción a la que va a ser aplicado.
- b) Consideración de los componentes primarios del catalizador. Es sabido que la elección de estos componentes se realiza por principios químicos y de ingeniería química, y las predicciones deben ser contrastadas por la experiencia.
- c) Consideración de los componentes secundarios del catalizador. Este punto debe tenerse en cuenta cuando el

catalizador primario, aunque activo, resulta inadecuado en algunos aspectos para el proceso al que se trata de aplicar. En este caso se hace necesario corregirlo.

En el caso de los catalizadores de contacto, aunque inicialmente se consideró sólo su composición química, posteriores estudios indicaron que otras propiedades químico-físicas influían de forma drástica en su aplicación para una reacción concreta.

Refiriéndonos a los catalizadores de carácter ácido, y en lo que respecta a sus propiedades físico-químicas, cabe destacar características tales como su área superficial, forma, tamaño y distribución de poros, tamaño de partícula, acidez superficial total y fortaleza de sus centros ácidos, que requieren algunas consideraciones.

La efectividad de un catalizador depende de los fenómenos de adsorción (147, 148), relacionados, en definitiva, con su estructura porosa, la cual puede caracterizarse por cuatro parámetros:

-Superficie específica, S , que es una medida de la extensión superficial, en metros cuadrados, de las paredes de los poros de un gramo de sólido.

-Volumen acumulado de poros, ΣV_p , expresado como mililitros de un determinado gas adsorbido por un gramo de adsorbente.

-Diámetro medio de poros, \bar{d} , expresado en Å

-Distribución de tamaño de poros, $dV_p/d\bar{d}$, expresado en $\frac{(ml/g)}{A}$.

Los valores de estos parámetros se pueden obtener por muchos procedimientos, como son, por ejemplo: "scattering" de rayos X de bajo ángulo (149), microscopía óptica y electrónica (150), medidas de permeabilidad tanto de gases como de metales líquidos (151), microscopía iónica (152), cromatografía de gases (153), espectroscopía fotoacústica (154), etc. El método más utilizado es el de la adsorción física de gases (155) en el sólido poroso. De esta forma, realizando la correspondiente isoterma de adsorción-desorción de un determinado gas -a baja temperatura para evitar la adsorción química- se puede llegar a conocer todos los parámetros que definen la estructura porosa del sólido en cuestión.

I.7.1.A. SUPERFICIE ESPECIFICA

Para la determinación de la superficie específica se recurre, generalmente, a medir la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Si esta cantidad se expresa en número de moléculas, y si se conoce(o puede estimarse) el área ocupada por cada molécula, será posible determinar el área superficial del sólido.

La teoría de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.) (156) permite estimar con seguridad dicha área superficial. Estos autores, mediante el tratamiento matemático de la adsorción física en multicapa, llegan a una ecuación que, en forma lineal puede expresarse como:

$$\frac{P}{V (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

donde: V_m = volumen de la monocapa o volumen requerido para cubrir la superficie del adsorbente con una monocapa de adsorbato; P = presión de equilibrio; P_0 = presión de saturación del adsorbato líquido utilizado; C = constante para el sistema gas-sólido temperatura determinada.

Para la mayoría de los sistemas esta ecuación es aplicable en el intervalo de P/P_0 entre 0,05 y 0,35. Se demuestra matemáticamente que el valor de V_m puede calcularse a partir de la recta que resulta de representar los valores de $P/V(P_0 - P)$ frente a P/P_0 , aplicando la expresión:

$$V_m = \frac{1}{\text{pendiente} - \text{ordenada en el origen}}$$

En la práctica los valores de la pendiente y ordenada se obtienen gráficamente, y el volumen de la capa monomolecular adsorbida se calcula a partir de esos valores.

Una vez determinado V_m y, teniendo la definición de superficie específica, es fácil determinar ésta. Mediante diversas suposiciones Brunauer, Emmett y Teller llegan, utilizando nitrógeno como adsorbato, a la ecuación:

$$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2\text{/g)} = 4,38 \frac{V_m}{\text{masa de adsorbente sólido(g)}}$$

que relaciona directamente el volumen en monocapa, V_m , con el área superficial del sólido.

I.7.1.8. VOLUMEN DE POROS

Se calcula a partir del análisis de las isotermas de adsorción-desorción, determinando el volumen de un gas adsorbido (nitrógeno, generalmente) a la presión de saturación.

En estas condiciones, si el tamaño de los poros no es excesivamente grande, el volumen de éstos por gramo de adsorbente, se puede calcular a partir de la expresión:

$$V_p = \frac{V_s \cdot M}{M_v \cdot d_A}$$

donde: V_s = volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente;
 M_v = volumen molecular de la fase adsorbida; M = peso molecular de la fase adsorbida; d_A = densidad de dicha fase (puede tomarse como aproximación válida la del gas sin adsorber a la misma temperatura, según la teoría S.E.T.).

I.7.1.C. FORMA, TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE POROS

La superficie específica de los catalizadores heterogéneos expresa el área de éstos accesible a los reaccionantes. Sin embargo, es interesante conocer la estructura íntima de los sistemas porosos: forma, tamaño y distribución de poros, ya que de estas características dependen los fenómenos de difusión, tanto de las moléculas reaccionantes como de los productos, a los centros activos del catalizador en el proceso estudiado. Su determinación se realiza también a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre el sólido a la temperatura del nitrógeno líquido, y el procedimiento seguido para el cálculo de la distribución de poros se basa en

la ecuación de Kelvin (147).

En cuanto a la forma de los poros, la elección de un modelo de poro correcto depende de cómo se pueden ajustar los datos experimentales de adsorción a una estructura porosa de una configuración geométrica general, de forma tal que la superficie específica y el volumen de poros se describan adecuadamente.

En general, el tratamiento cuantitativo del sistema poroso exige el empleo de constantes tabuladas. Como éstas varían con el tipo de poros considerados -cilíndricos, "ink-bottle" (cuello de botella), y "slit-shaped" (platos paralelos)- es necesario fijar de antemano las características de la estructura fundamental de la sustancia.

La elección del sistema poroso a considerar, se puede efectuar conforme a dos puntos de vista:

a) El criterio de Innes (157) modificado por Lippens, Linsen y de Boer (155, 158), basado en el análisis detallado de las isotermas de adsorción-desorción.

-Poros cilíndricos o "ink-bottle" (cuello de botella)

$$S_{\text{CUM}}^{\text{ADS}} = S_{\text{BET}} \quad S_{\text{CUM}}^{\text{DES}} > S_{\text{BET}}$$

-Poros "slit-shaped" (platos paralelos)

$$S_{\text{CUM}}^{\text{DES}} = S_{\text{BET}} \quad S_{\text{CUM}}^{\text{ADS}} < S_{\text{BET}}$$

Los símbolos S_{BET} , $S_{\text{CUM}}^{\text{ADS}}$ y $S_{\text{CUM}}^{\text{DES}}$ indican respecti

vamente, la superficie obtenida por el método de Brunauer, Emmett y Teller (156) y las superficies acumuladas por adsorción-desorción que resultan de las isothermas correspondientes.

b) El criterio de Barrett y col. (159), nacido del análisis detallado del ciclo de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción.

Tanto Barrett y col. (159) como de Boer y col. (158, 160), independientemente, pretenden obtener por diferentes procedimientos, una imagen de los poros presentes en el sólido. Suponen que la diferencia existente entre dichos ciclos de histéresis está determinada por la forma de los poros, y dividen los ciclos de histéresis de las isothermas en cinco tipos fundamentales.

Investigaciones realizadas anteriormente en nuestro Departamento (140) indican de modo concluyente que la elección de un modelo determinado para el tratamiento matemático del sistema poroso, no constituye una condición crítica por lo que respecta los ortofosfatos de aluminio.

Debido a lo apuntado, nuestra investigación se basa en el procedimiento de Innes (157) modificado por Lippens Linsen y de Boer (155) para poros "slit-shaped", utilizando como datos de referencia los que suministra la rama de desorción. Se elige la rama de desorción porque el equilibrio termodinámico es más perfecto en la mayor parte de los casos en los estados que representan dicha rama, aunque la elección de la misma está determinada a su vez por el modelo escogido:

I.7.2. ACIDEZ SUPERFICIAL

El transcurso de los procesos de alquilación en fase gaseosa está íntimamente relacionado con las propiedades ácido-base de los catalizadores empleados.

La explicación exacta de las propiedades de una "superficie ácida" implica la determinación de la fuerza ácida de sus centros, número de éstos por unidad de superficie o por unidad de masa de sólido y su naturaleza (centros Brønsted o Lewis). Esto no es sencillo, pero en los últimos años ha aparecido un gran número de trabajos en los que se analizan total o parcialmente estos factores (161, 162)

La fuerza ácida de una superficie sólida se define como la capacidad que posee para adsorber una base y convertirla en su ácido conjugado. Cuando dicha conversión implica una transferencia protónica, se puede asignar a la superficie una función de Hammett, H_o , de modo que:

$$H_o = - \log \frac{a_{H^+} \cdot f_{B^-}}{f_{BH}}$$

en donde a_{H^+} es la actividad protónica, y f_{B^-} y f_{BH} son los factores de actividad correspondientes a la base y a su ácido conjugado, respectivamente. Si la base forma un complejo con la superficie, la función H_o (en virtud de las propiedades de los

ácidos de Lewis) toma la siguiente forma:

$$H_0 = - \log \frac{a_A \cdot f_B}{f_{AB}}$$

en donde a_A es la actividad del ácido aceptor de electrones.

Por otra parte, el número de centros activos presentes sobre la superficie del catalizador suele expresarse como número de centros o de miliequivalentes, por unidad de peso o de superficie; esto es, como densidad superficial de centros ácidos.

Existen muchos procedimientos para determinar tanto la fuerza ácida como la densidad superficial de centros ácidos en catalizadores sólidos: procedimientos basados en la adsorción de indicadores coloreados (163, 164); métodos espectrofotométricos (165) o espectroscópicos (166); adsorción-desorción de sustancias básicas en estado gaseoso (167, 168); métodos colorimétricos (169); determinaciones a través de envenamiento del catalizador (170); técnicas de intercambio deuterio-hidrógeno (171); métodos de reacciones indicadoras (172, 173); valoraciones en medios acuosos (174, 175) o en no acuosos (176, 177, 178 y 161) etc.

Entre estos últimos destacan la valoración de la acidez superficial con bases orgánicas en medios no acuosos, empleando indicadores de adsorción. En el procedimiento de Johnson (176) se utiliza un indicador de pK lo suficientemente elevado (como el p-dimetilaminazobenceno, $pK_a = 3,3$), para valorar lo que puede considerarse acidez total, determinando el

punto de equivalencia. Sin embargo, la valoración de la acidez puede realizarse también a intervalos de pK variable, con una serie de indicadores de adsorción de pK decrecientes; de esta forma, se titulan los centros ácidos de fuerza progresivamente mayor. Este es el procedimiento de Benesi (177) seguido en la presente Memoria para determinar la fuerza relativa de los centros ácidos de los diferentes catalizadores.

50

II

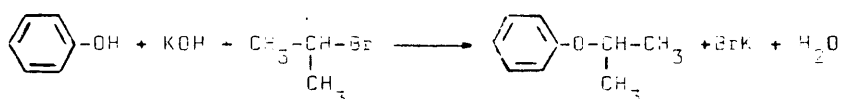
PARTE

EXPERIMENTAL

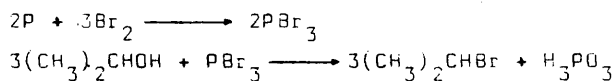
II.1. SINTESIS DE PRODUCTOS

II.1.1. Síntesis del isopropilfeniléter (179)

Se ha realizado según el siguiente esquema de reacción:



En principio, se procedió a sintetizar el bromuro de isopropilo según la secuencia de reacción (180):



En un matraz de dos bocas de fondo redondo se disponen un refrigerante de reflujo y un embudo de llave, cuyo vástago alcanza el fondo del matraz. La parte superior del refrigerante se conecta a un sistema de destilación, sumergiendo su extremo en una mezcla de hielo y agua contenida en un colector.

En el matraz de reacción se colocan 269,6 g (336 c.c., 4,4 moles) del alcohol isopropílico y 14,7 g de fósforo rojo (0,5 átomos-gramo). A continuación, se añaden lentamente mediante el embudo de llave 199 g (63,8 c.c., 1,2 mo-

les) de bromo; esta adición debe realizarse en un periodo de tres horas, manteniendo la temperatura del baño de silicón a unos 90°C. Seguidamente, se recoge la fracción que destila entre 156-180°C. El producto crudo se lava varias veces con una disolución de hidróxido sódico al 5 % enfriada a 0°C, y después con agua helada. Se seca con cloruro cálcico anhidro y se destila, recogiendo la fracción que hierve entre 59-62°C. De esta forma se obtienen 124 g (1,01 moles) del bromuro, correspondiente a un rendimiento del 70 %.

Espectro IR (líquido): $\nu_{\text{max}} = 2980; 2880; 1460; 1380; 1370; 1160; 620 \text{ cm}^{-1}$.

Espectro RMN- ^1H (Cl_4C): $\delta = 1,66$ (d, 6H, $-\text{CH}_3$); 4,02 (m, 1H, $>\text{CH}-\text{Br}$).

Una vez obtenido el producto anterior se realizó la síntesis del éter mediante el siguiente procedimiento:

En un matraz de fondo redondo provisto de un refrigerante de reflujo y un embudo de adición de sólidos, se colocan 173,2 g (1,84 moles) de fenol. Con calefacción suave y agitación continua se añaden poco a poco 115,4 g (2,02 moles) de hidróxido potásico finamente dividido. Una vez añadida la potasa y cuando la mezcla de reacción aparece como una masa viscosa, pero homogénea, se comienza una lenta adición del bromuro de isopropilo (124 g, 1,01 moles). Una vez terminada ésta, se somete la mezcla a reflujo durante dos horas. Se deja enfriar y se añaden unos 500 ml de agua para disolver el bromuro potásico formado. Aparece entonces un aceite amarillo en la parte superior,

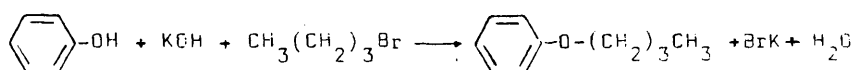
que se decanta y se lava con álcali al 10 % y, posteriormente, con agua. El aceite obtenido se seca con cloruro cálcico y se destila, recogiendo la fracción de p.e. 173-175°C. Se llega a 112 g (0,82 moles) de éter correspondiente a un rendimiento del 81 %.

Espectro IR (líquido): $\nu_{\text{max}} = 3020; 2990; 2940; 1600; 1580; 1245; 750; 700 \text{ cm}^{-1}$.

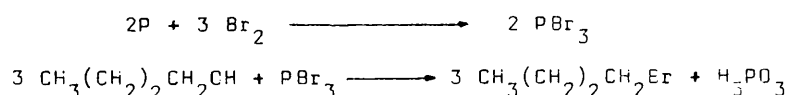
Espectro RMN- ^1H (Cl_4C): $\delta = 1,16$ (t, 3H, $-\text{CH}_3$); 4,33 (m, 1H, $-\text{CH}-\text{O}$); 6,7 (m, 5H, H arom.).

II.1.2. Síntesis del n-butilfeniléter (179)

La obtención del n-butilfeniléter se ha efectuado según el siguiente esquema:



La síntesis del bromuro de n-butilo se ha llevado a cabo de acuerdo con la secuencia que aparece a continuación:



Se colocan 275g (3,7 moles, 340 ml) de alcohol n-butílico y 20 g (0,6 átomos-gramo) de fósforo rojo en un ma-

traz de fondo redondo, provisto de un refrigerante de reflujo y un embudo de adición. Se calienta este matraz mediante un baño a 175°C y se incorporan lentamente 188 g (60,2 c.c., 1,2 moles) de bromo, mediante el embudo de adición, a un ritmo tal, que los densos vapores blancos que se forman permanezcan en la parte alta del refrigerante. La duración óptima para la incorporación del bromo es de una hora, aproximadamente. Durante este tiempo la temperatura del baño se deja disminuir lentamente hasta 165°C. A continuación la mezcla se destila y, cuando la destilación se hace lenta, se añaden unos 25 ml de agua para ayudar al arrastre completo del bromuro de n-butilo. La temperatura final del baño es de unos 210°C. El destilado se lava con 20 c.c. de una solución de sosa al 5% y, posteriormente con 50 c.c. de agua. El producto se deseca sobre cloruro cálcico y se destila, recogiendo la fracción que hierve entre 97-99,5°C. Se obtienen 222 g (1,62 moles) de bromuro de n-butilo lo que corresponde a un rendimiento del 90%.

Espectro IR (líquido): $\nu_{\max} = 2960; 1470; 1380; 740 \text{ cm}^{-1}$.

Seguidamente, se procedió a la síntesis del n-butilfeniléter. El procedimiento utilizado es análogo al descrito para la obtención del isopropilfeniléter. Las cantidades de reactivos empleadas en este caso fueron: 178,1 g (1,9 moles) de fenol, 118,7 g (2,08 moles) de hidróxido potásico y 220 g (1,6 moles) de bromuro de n-butilo. El n-butilfeniléter obtenido se destiló a vacío (p.e. a 370 mm de Hg, 155°C). Se obtuvieron 148 g del éter. El rendimiento es del 61%.

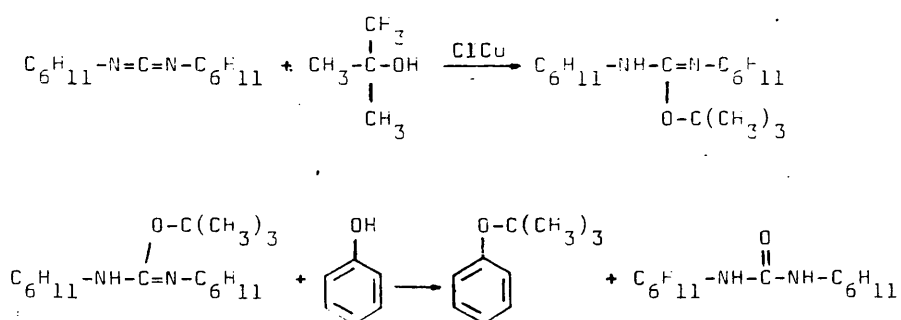
Espectro IR (líquido): $\nu_{\max} = 3040; 2960; 1600;$

1580; 1245; 710; 690 cm^{-1} .

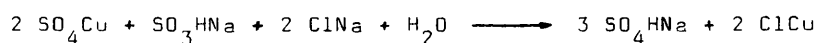
Espectro RMN- ^1H (Cl_4C): $\delta = 1,00$ (t, 3H, $-\text{CH}_3$); 1,66 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$); 3,80 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}$); 6,82 (m, 5H, H arom.).

II.1.3. Síntesis del terbutilfeniléter (181)

No siendo adecuado para este éter el método de síntesis empleado para los dos alquifeniléteres anteriores, se recurrió al procedimiento descrito por Vowinkel (181), a través de O-alquil-N,N'-díciclohexilisoureas según el siguiente esquema:



Para la síntesis de la O-terbutil-N,N'-díciclohexilisourea es necesario utilizar el cloruro de cobre (I) como catalizador, cuya obtención se ha realizado según la siguiente reacción (182):



Se disuelven en 10 ml de agua 3,2 g (0,02 mo-

les) de sulfato de cobre hidratado y 1,17 g (0,02 moles) de cloruro sódico. Se añade una solución alcalina de sulfito sódico, formada por 26,5 g (0,26 moles) de hidróxido sódico en 200 ml de agua (o una solución de bisulfito sódico sólo), a la solución caliente anterior por espacio de unos cinco minutos, con agitación constante. La solución es incolora o casi incolora. Se enfría a temperatura ambiente o en un baño de hielo y el líquido sobrenadante se decanta del cloruro de cobre(I) incoloro. El precipitado se lava dos veces, por decantación, con agua conteniendo un poco de ácido sulfuroso disuelto para prevenir la oxidación.

En la síntesis del éter se requiere cloruro de cobre (I) en polvo y seco. Para esto, después de lavar con ácido sulfuroso diluido sobre un Büchner, se lava varias veces con pequeñas porciones de ácido acético glacial y se seca en un desecador o en un horno de aire a 100-120°C, hasta que el olor de ácido acético ha desaparecido. El cloruro de cobre (I) así obtenido tiene color blanco. El rendimiento es prácticamente cuantitativo.

Una vez obtenido el producto anterior se procedió a la síntesis de la O-terbutil-N,N'-diciclohexilisourea y del éter. El primer compuesto se preparó según el método de Schimdt y Moosmüller (183).

Una mezcla de 80,3 g (1,085 moles) de alcohol terbutílico, 200 g (1,02 moles) de N,N'-diciclohexilcarbodiimida y 1,98 g (0,02 moles) de cloruro de cobre (I), se agitaron durante cuatro días a temperatura ambiente.

Seguidamente, se hizo reaccionar la O-terbutil-

N,N-diciclohexilisourea con fenol para obtener el correspondiente alquilariléter. Se añadieron 329 ml (5,17 moles) de cloruro de metileno, y se hizo gotear la solución con agitación lenta sobre una disolución de 84,24 g (0,875 moles) de fenol en 131,59 ml (2,06 moles) de cloruro de metileno, en un baño de hielo cuya temperatura fue de 5-10 °C. Después de cuatro horas el producto resultante fue filtrado y lavado con cloruro de metileno. El filtrado fue agitado cuatro veces con hidróxido sódico 2N, lavado con agua y secado con sulfato sódico. Después de evaporar el disolvente, el producto es cromatografiado sobre alúmina de Brochmann con una disolución de éter de petróleo-benceno 4:1. Se obtuvieron 16,5 g (0,11 moles) del éter, correspondiente a un rendimiento del 13%.

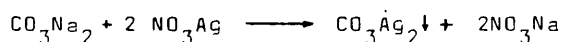
Espectro IR (líquido): $\nu_{\max} = 3030; 2970; 1590; 1580; 1395; 1365; 1240; 750; 700 \text{ cm}^{-1}$.

Espectro RMN- ^1H (Cl_4C): $\delta = 1,25$ (s, 9H, $-\text{CH}_3$); 7-6,45 (m, 5H, H aromat.).

II.1.4. Síntesis del éter di-terbutílico (184)

Para la síntesis de este éter, es necesaria la utilización de carbonato de plata recientemente preparado.

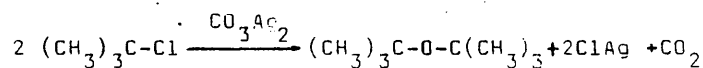
- Síntesis del carbonato de plata (185)



En un erlenmeyer se disuelven 34 g (0,32 moles) de carbonato sódico en la mínima cantidad de agua y en otro recipiente, 109 g (0,64 moles) de nitrato de plata de la misma forma. Se unen las dos soluciones produciéndose la precipitación del carbonato de plata, que se separa por filtración.

- Síntesis del éter (184)

El éter di-terbutílico se prepara a partir de carbonato de plata y cloruro de terbutilo en un medio de éter dietílico. La reacción que tiene lugar aparece esquematizada a continuación.



En un matraz de 500ml se colocan 65,4 g (0,24 moles) de carbonato de plata seco, y se añaden 44 g (0,47 moles) de cloruro de terbutilo, así como 140 ml de éter dietílico seco. La mezcla de reacción se agita intermitentemente durante veinticuatro horas, decantándose después la capa de éter y lavándose el residuo con más éter. Las soluciones etéreas se reúnen y se destilan, obteniéndose el éter di-terbutílico en la fracción correspondiente a una temperatura de 106,5-107°C. Se aislan 5,14 g (0,05 moles) del éter, lo que corresponde a un rendimiento del 16 %.

El éter di-terbutílico es un líquido incoloro con fuerte olor a alcanfor, estable a los álcalis y a repetidas destilaciones.

Espectro IR (líquido): $\nu_{\text{max}} = 2980; 1395; 1365;$

-59-

1260; 1230; 1170 cm^{-1} .

Espectro RMN- ^1H (Cl_4C): $\delta = 1,3$ (s, $-\text{CH}_3$).

II.2. CATALIZADORES

II. 2.1. SINTESIS DE CATALIZADORES

II.2.1.A. Síntesis de ortofosfatos de aluminio en medio amoniacal y en presencia de ácido oxálico.

Los ortofosfatos han sido obtenidos a pequeña escala de la forma siguiente:

Una mezcla de 20,2 g de cloruro de aluminio hexahidratado, 31,3 ml de agua destilada, la cantidad de ácido oxálico previamente establecida y 5,6 ml de ácido fosfórico del 85% de riqueza, se agita energicamente y se enfría a 0°C. Seguidamente se agrega al conjunto una disolución de hidróxido amónico, en pequeñas porciones y con agitación muy energética para mantener el pH lo más homogéneo posible en el seno de la masa de reacción. La precipitación de los ortofosfatos de aluminio comienza a partir de pH=4, prosiguiéndose la adición de hidróxido amónico hasta un pH aproximado de 7,5-7,8.

El gel obtenido se deja en reposo durante toda la noche. Posteriormente, se lava con alcohol isopropílico, se seca en estufa a 110°C durante veinticuatro horas y se calcina a 650°C durante tres horas.

Las cantidades de ácido oxálico añadido fueron de 0,37 g (0,004 moles), 0,74 g (0,008 moles), 1,11 g (0,012

moles) y 1,48 g (0,016 moles), dando lugar, respectivamente, a los compuestos denominados F5, F10, F15 y F20. El número que sigue a la letra F indica el tanto por ciento molar de ácido oxálico utilizado en la síntesis, respecto al ácido fosfórico. Asimismo, se obtuvo el compuesto denominado F'10 al que se añadió la misma proporción de ácido oxálico que al F10, pero posteriormente, una vez precipitado el ortofosfato y antes de ser sometido a los tratamientos de lavado, secado y térmicos.

El ortofosfato de aluminio F10, se volvió a sintetizar, pero a mayor escala, siguiendo el mismo método, empleando 1010 g (4,18 moles) de cloruro de aluminio hexahidratado, 1560 ml de agua destilada, 37 g (0,41 moles) de ácido oxálico y 260 ml (4,13 moles) de ácido fosfórico del 85%. Una vez calcinado, se tamizó (0,25 m/m) y se compactó en pastillas cilíndricas de 7x3 mm.

II.2.1.8. Síntesis del sistema ortofosfato de aluminio-alúmina (75% PO_4Al y 25% Al_2O_3)(143).

Una mezcla de 115,4 g de nitrato de aluminio y 100 ml de agua destilada, se agita enérgicamente y se enfría a 0°C. A continuación se le añade una solución acuosa de amoníaco, en pequeñas porciones y con agitación enérgica, para mantener el pH lo más homogéneo posible en el seno de la reacción; dicha adición se prosigue hasta la completa precipitación del hidróxido de aluminio.

Por otra parte, una mezcla de 29,7 g (0,123 moles) de cloruro de aluminio hexahidratado, 37,5 ml de agua destilada y 10,2 ml (0,15 moles) de ácido fosfórico del 85%, se

agita enérgicamente y se enfría a 0°C. Se agrega seguidamente una solución acuosa de amoníaco, en pequeñas porciones y con agitación continua, hasta alcanzar un pH de 4, en el cual el fosfato de aluminio inicialmente precipitado, no se redisuelve en el medio de reacción.

Se mezclan ambas soluciones y se homogenizan, continuando la adición de hidróxido amónico hasta la total precipitación del fosfato de aluminio (pH=7).

El gel se deja en reposo durante toda una noche. El pH final de las aguas madres es 5,8-6,0. Se filtra, se lava con alcohol isopropílico varias veces, se filtra de nuevo a la trompa y se seca en estufa a 100-110°C, siendo calcinado durante tres horas a 650°C. Posteriormente, se tamizó y se compactó en pastillas cilíndricas de 7x3 mm. Este compuesto se ha denominado CF41.

II.2.2. DETERMINACION DE LAS CARACTERISTICAS TEXTURALES DE LOS CATALIZADORES

II.2.2.A. Superficie específica

Las medidas de superficies específicas se han realizado de acuerdo con los sistemas de adsorción descritos por Marinas en su Tesis Doctoral (140). Seguidamente, vamos a representar los valores obtenidos para el caso de uno de los catalizadores -el que denominamos F10 obtenido a pequeña escala- y en el resto únicamente expondremos las gráficas correspondientes a la superficie específica respectiva.

Se ha llevado a cabo la medida con un peso de muestra de 0,0988 g, a una temperatura ambiente de 20,5°C, siendo la presión corregida (P_0) de 701,35 mm de Hg. El portamuestras ha sido sumergido en un baño de nitrógeno líquido. En estas condiciones el factor en condiciones normales calculado fué de 0,8581 y el espacio muerto del aparato 25,0 ml. Los valores obtenidos para la construcción de la gráfica correspondiente se expresan en la tabla II.1

Para la obtención de estos datos se ha utilizado un sistema B.E.T. convencional. Representando gráficamente los valores de $P/V(P_0 - P)$ en ordenadas y de P/P_0 en abscisas se llega a la recta contenida en la figura II.1. El valor de la ordenada en el origen fué $0,0017 \text{ ml}^{-1}$ y el de la pendiente resultó ser $0,2242 \text{ ml}^{-1}$.

TABLA II.1
Cálculo de $P/V(P_o - P)$ para el catalizador F10 virgen

P	$P_o - P$	V_a	$V(P_o - P)$	$P/V(P_o - P)$	P/P_o
mm Hg	mm Hg	ml	ml.mm Hg	$(ml)^{-1}$	
17,5	683,8	3,34	2284,1	0,0076	0,0249
70,6	630,7	4,72	2977,1	0,0237	0,1006
131,8	569,5	5,47	3115,4	0,0423	0,1879
191,6	509,7	6,03	3073,8	0,0623	0,2731

El volumen de nitrógeno necesario para completar la monocapa (V_m), viene dado por la expresión:

$$V_m = \frac{1}{\text{pend.} \times \text{ord.}} = \frac{1}{0,0017 \times 0,2242} = 4,43 \text{ ml}$$

Aplicando la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (156) para convertir el volumen, V_m , en monocapa en el área superficial del sólido, se obtiene el valor de la superficie específica:

$$S_{\text{BET}} = 4,38 \frac{V_m}{\text{masa cat. (g)}} = 4,38 \cdot \frac{4,4267}{0,0988} = 196 \text{ m}^2/\text{g}$$

En la figura II.2 se representan las gráficas y los valores de las superficies específicas, correspondientes a los catalizadores denominados F5, F10, F15, F20 y CF41.

Los valores de las superficies específicas de los catalizadores CF41 y F10, después de compactados en pasti-

ilas cilíndricas, fueron 177 y 175 m²/g, respectivamente.

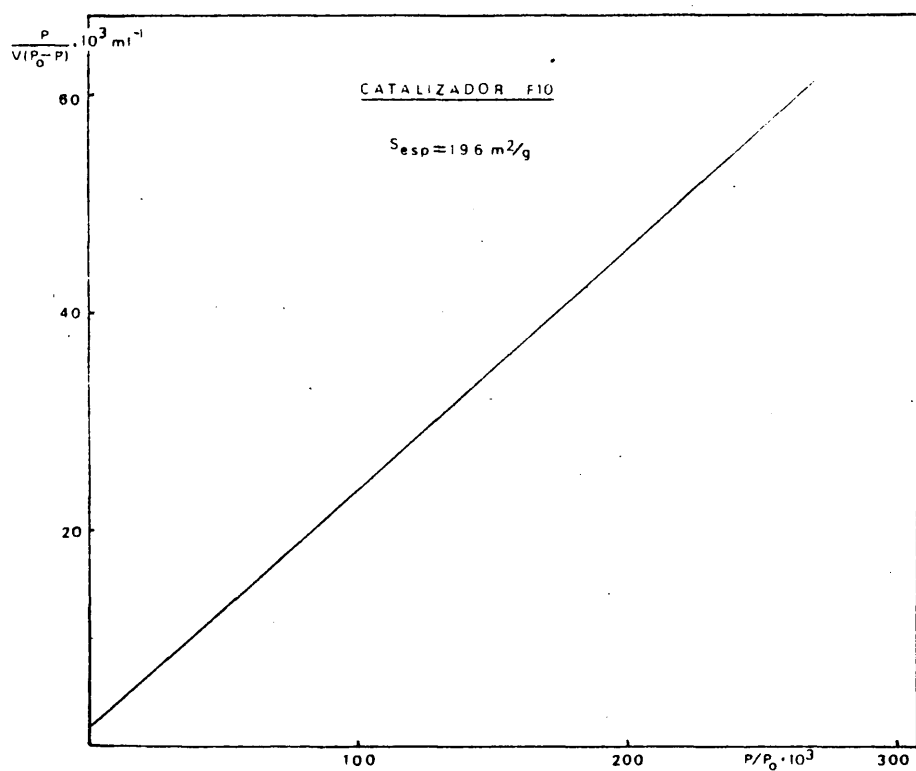


Figura II.1
Superficie específica del catalizador F10

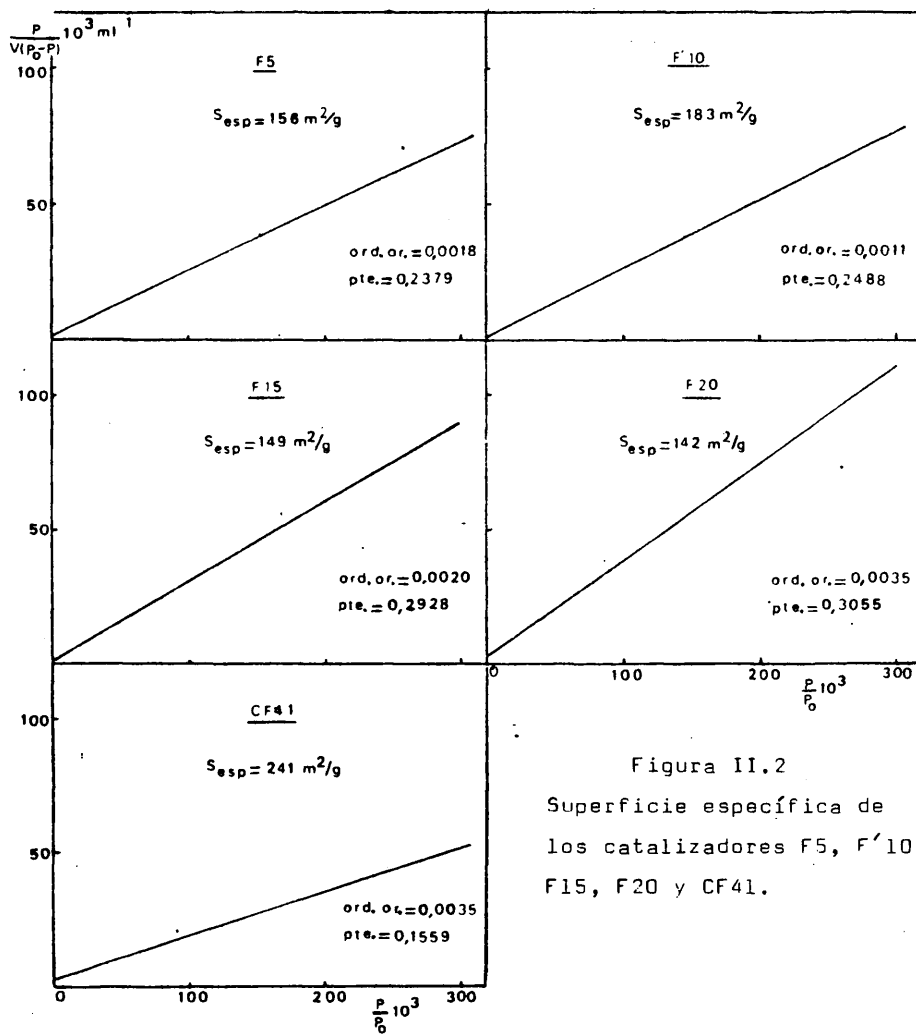


Figura II.2
Superficie específica de
los catalizadores F5, F'10,
F15, F20 y CF41.

II.2.2.8. Cálculo del tamaño y distribución de poros

Se ha elegido el método basado en la adsorción-desorción de gases. El volumen de poros, así como su distribución por tamaños, se obtienen del análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido.

Como se apuntó en el apartado de "Antecedentes Bibliográficos" de esta Memoria, se ha adoptado como base de computación para el cálculo del tamaño y distribución de poros el modelo de poros "slit-shaped" (157). Los valores obtenidos con el modelo de poros cilíndricos son prácticamente coincidentes.

II.2.2.8.1. Determinación de las isothermas de adsorción-desorción

El dispositivo experimental utilizado (micro BET) y el método operatorio seguido son los descritos por Marinas en su Tesis Doctoral (140).

La muestra de catalizador se desgasifica previamente a alto vacío durante 6-8 horas, a la temperatura ambiente. Adoptando el criterio de Lippens, Linsen y de Boer (186) se considera alcanzado el equilibrio de adsorción-desorción cuando la presión del manómetro diferencial no varía más de 0,1 mm Hg por minuto.

Si V es el volumen de nitrógeno introducido en

el portamuestras, P_{corr} la presión existente en el mismo y M la masa de catalizador, el volumen de gas adsorbido por gramo de sólido (V_a) en nuestras condiciones de operación, viene dado por la expresión:

$$V_a = \frac{1}{M} \left(V - \frac{P_{\text{corr}}}{1000} \cdot V_d \right), \text{ siendo } V_d \text{ el volumen muerto}$$

A continuación se indican los datos recogidos, así como las etapas seguidas en el cálculo de la isoterma de adsorción-desorción del catalizador que denominamos F10. Las distintas columnas de las tablas II.2 y II.3 tienen el significado siguiente:

(1).- Lectura del manómetro (P_k , mm Hg). Fijada la posición del cero en las ramas, contiene la diferencia entre ambas, una vez corregida la posición del cero.

(2).- Corrección de las ramas del manómetro diferencial. La diferencia entre ambas ramas será positiva si el nivel de la rama derecha supera al cero original y negativa en caso contrario (P_j).

(3).- Presión total corregida (P_{corr}) en el portamuestras: diferencia entre P_k y P_j -columnas (1) y (2)-. La corrección por dilatación térmica del mercurio se realiza dividiendo $P_k - P_j$ por 25 y restando 0,1 mm por cada múltiplo de 25, ajustando por defecto o por exceso al valor más próximo.

(4).- Presiones relativas en cada punto de la isoterma. Se obtienen dividiendo los valores de la columna (3)

TABLA 11.2. Rama de adsorción para la isoterma de nitrógeno del cat-
 alizador F10 a la temperatura del N₂ líquido.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
P_k (mm Hg)	P_j (mm Hg)	$P_k - P_j$ corr	P/P_0	BURETA (ml)	V_{N_2} (ml)	$V_{N_2}(CN)$ (ml)	V_M (ml)	V_{ad} (ml)	V_{ad}/g (ml/g)
17,8	0,2	17,5	0,0249	142,40	57,60	49,43			
72,0	1,1	70,6	0,1006	146,85	53,15	45,61	0,48	3,34	33,88
132,0	-0,3	131,8	0,1079	149,95	50,05	42,95	1,76	4,72	47,77
192,2	1,2	191,6	0,2731	152,60	47,40	40,67	3,29	5,47	55,36
266,0	0,3	264,7	0,3488	155,00	45,00	38,61	4,79	6,03	61,03
329,2	3,4	324,5	0,4623	157,25	42,75	36,88	6,12	6,43	65,08
428,6	5,8	421,1	0,6000	160,50	39,50	33,95	8,11	7,37	74,59
504,4	3,0	499,4	0,7115	165,20	34,80	29,91	10,53	8,99	90,99
533,6	1,1	530,4	0,7557	170,00	30,00	25,78	12,48	11,17	113,06
599,4	3,5	593,5	0,8456	172,75	27,25	23,42	13,26	12,75	129,05
666,0	5,2	658,1	0,9377	177,00	22,00	18,91	14,84	15,68	158,70
697,2	4,7	689,7	0,9827	183,60	16,40	14,09	16,45	18,89	191,19
				186,45	13,55	11,65	17,24	20,54	207,89

por la presión de saturación (P_0), muy próxima a la presión atmosférica, generalmente. Se puede determinar mediante un termómetro de gases (oxígeno, nitrógeno, etc.) introducido en el vaso Dewar que contiene el nitrógeno líquido.

(5).- Volumen que ocupa el mercurio de la bureta de gases en cada punto de la isoterma.

(6).- Volumen ocupado (en las condiciones de la experiencia) por el nitrógeno existente en la bureta después de cada equilibrio de adsorción-desorción. Se obtiene restando del volumen total de la bureta (en nuestro caso 200 ml) el valor correspondiente a la columna (5).

(7).- Contiene los volúmenes (ml) de la columna (6) reducidos a condiciones normales, supuesto el comportamiento del nitrógeno, como de un gas perfecto. En todo caso, recurriendo a la correspondiente gráfica, puede introducirse un factor de corrección que tiene en cuenta lo que se "aparta" el comportamiento del nitrógeno del de un gas perfecto, a una presión determinada.

(8).- Volúmenes en condiciones normales del gas en contacto con la muestra y que no son adsorbidos por ella. Se calculan multiplicando el espacio muerto V_d (en nuestro caso 25 ml) por los valores de la columna (3) y dividiendo el producto por mil. El espacio muerto se determina suponiendo una presión de 1000 mm Hg en el interior del portamuestras.

(9).- Volumen total de gas (C.N.) que ha adsorbido el sólido. Se determina para cada punto de adsorción por dife

TABLA 11.3. Rama de desorción para la isoterma de nitrógeno del cata-
 lizador F10 a la temperatura del N₂ líquido.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
P_k	P_j	$P_k - P_j$	P/P_o	BURETA	V_{N_2}	$V_{N_2}(CN)$	V_R	V_{ad}	V_{ad}/g
mm Hg)	(mm Hg)	corr		(ml)	(ml)	(ml)	(ml)	(ml)	(ml/g)
697,2	4,7	689,7	0,9823	186,45	13,55	11,66	17,24	20,53	207,79
638,8	-0,1	636,1	0,9059	183,50	16,50	14,20	15,90	19,33	195,65
581,6	-9,0	588,3	0,8379	180,70	19,30	16,61	14,71	18,11	183,30
562,2	-9,5	533,6	0,7600	177,00	23,00	19,80	13,34	16,29	164,80
500,4	-1,8	500,2	0,7124	173,75	26,25	22,59	12,50	14,34	145,14
450,4	-8,5	457,1	0,6510	170,00	30,00	25,82	11,43	12,18	123,28
409,2	-3,3	410,9	0,5852	166,10	33,90	29,18	10,27	9,98	101,01
362,2	-2,8	363,6	0,5178	162,80	37,20	32,02	9,09	8,32	84,21
270,4	-12,9	282,2	0,4019	158,75	41,25	35,50	7,05	6,88	69,63
190,6	-2,3	192,1	0,2736	155,35	44,65	38,43	4,80	6,20	62,75

rencia entre cada valor de la columna (7) y el inicial, restando después del resultado obtenido el correspondiente volumen no adsorbido de la columna (8).

(10).- Volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de sustancia. Se obtiene dividiendo los valores de la columna (9) por el peso de la muestra (en el ejemplo descrito fué de 0,0988 g).

El trazado de las isoterms de adsorción-desorción de los diferentes catalizadores, figuras II.3 y II.4, se ha efectuado representando los valores del volumen adsorbido por gramo, V_a , frente a la presión relativa P/P_0 .

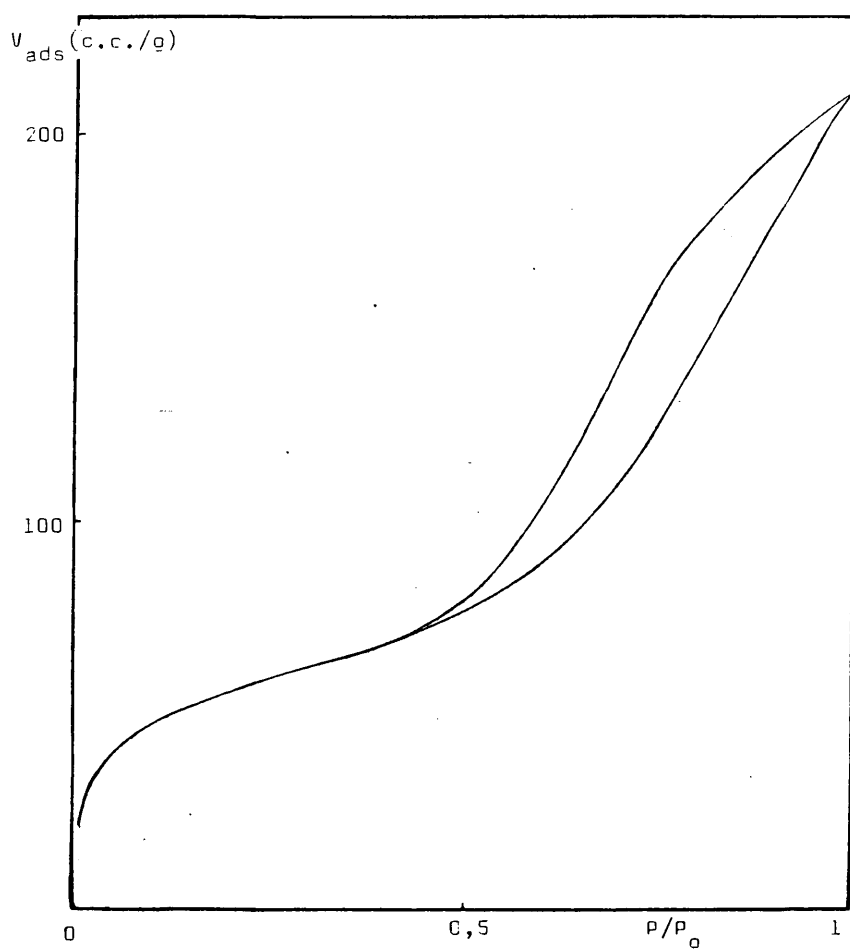


Fig. II.4

Isoterma de adsorción-desorción del catalizador F10.

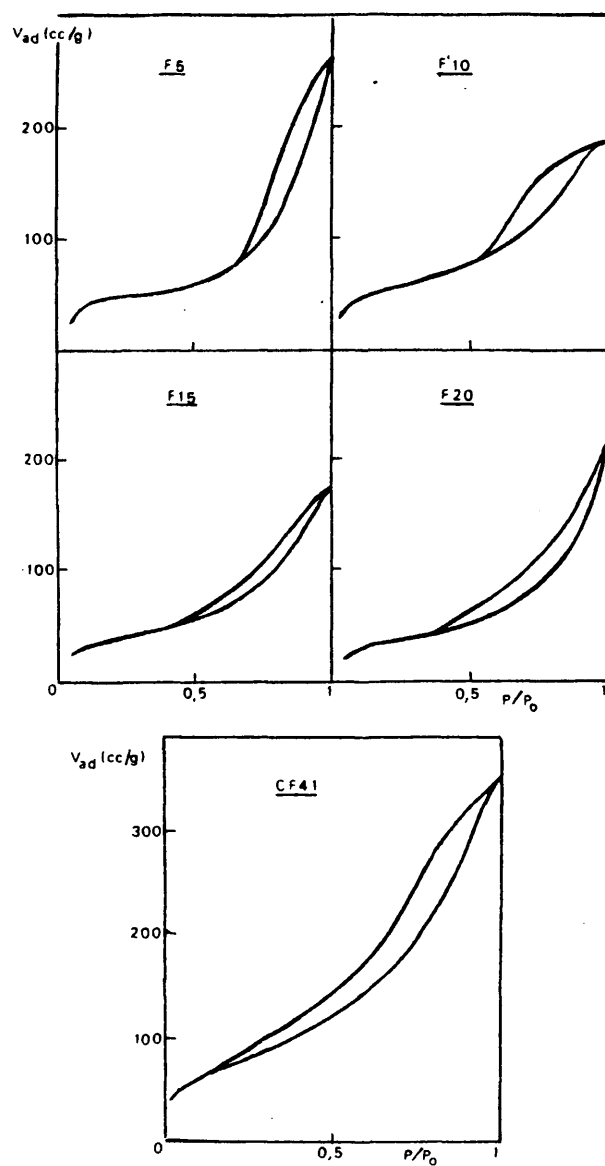


Figura II.4

Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores F5, F'10, F15, F20 y CF41.

II.2.2.3.2. Determinación del tamaño y distribución de poros

En la tabla II.4 se indican los cálculos efectuados para la determinación exacta del tamaño y distribución de poros, a partir de la rama de desorción, para el catalizador F10 virgen. Las distintas columnas poseen el siguiente significado:

(1).- Presiones relativas correspondientes a la "pared de separación" de poro seleccionada.

(2).- Paredes de separación de poros elegidas.
En el dominio de presiones relativas altas se han tomado pequeñas variaciones para lograr una representación correcta.

(3).- Volúmenes de nitrógeno adsorbido (en condiciones normales), obtenidos a partir de la rama de desorción.

(4).- Volúmenes de nitrógeno, en estado líquido, adsorbidos por el catalizador. Se obtienen multiplicando los valores de la columna anterior por el factor de conversión que nos suministra dichos volúmenes, en mililitros ($f = 0,001547$).

(5).- Volúmenes de líquido desorbidos entre cada dos valores consecutivos de la presión relativa contenidos en la columna (1).

(6).- Valores medios de la pared de separación tomados de los datos suministrados por de Boer y col.

(7).- Producto $\Delta V.R$ de los valores contenidos en las columnas (5) y (14).

(8).- Producto $c.\Delta t.R.\Sigma S_p.10^4$ de las magnitudes correspondientes a las columnas (12) y (16).

(9).- Diferencias entre los valores contenidos en las columnas (7) y (8). La sustracción del factor de corrección, $c.\Delta t.R.\Sigma S_p.10^4$, no es necesaria para $d > 238$ Å, valor a partir del cual coinciden las columnas (7) y (9).

(10).- Volumen acumulado de poros (ΣV_p) obtenido por adiciones sucesivas de los términos de la columna (9).

(11).- Área de los poros que poseen una \bar{d} determinada. Se obtiene aplicando la expresión:

$$S_p = \frac{2.V_p.10^4}{\bar{d}}$$

El valor aparece expresado en m^2/g .

(12).- Superficies acumuladas de poros, calculadas por repetidas adiciones de los valores de la columna (11).

(13).- Incremento de la capa monomolecular adsorbida.

(14).- Valores de la constante R, calculados mediante la expresión:

$$R = \frac{\bar{d}^2}{(\bar{r}_k + \Delta t)^2}$$

Tabla II.4.- Computación del sistema poroso (a partir de la isoterma de desorción) del catalizador F10, según el modelo "slit-shaped".

(1) P/P_0	(2) d (Å)	(3) V_{ads} (ml/g)	(4) V_{liq} (ml)	(5) V (ml)	(6) d (Å)	(7) $V \cdot n$ (ml)	(8) $c \cdot H \cdot \Delta z$ (ml)	(9) V (ml)	(10) ΣV_p (ml)	(11) $n = \frac{V_{liq}}{V_p}$ m^2/g	(12) ΣS_p m^2/g	(13) ΔL	(14) R	(15) Δd	(16) $c \cdot \Delta L \cdot H$ $\frac{\Delta V}{\Delta d}$ $P=0,85$	(17) $\frac{\Delta V}{\Delta d} \cdot 10^6$
1,000		212,5	0,3287					0,0015	0,0015	0,01	0,01	0,17	1,011			
0,995	1920	211,5	0,3272	0,0015	3000	0,0015		0,0015	0,0015	0,06	0,07	1,16	1,0530	25,3		0,02
0,990	567	210,5	0,3249	0,0023	793	0,0024		0,0024	0,0039	0,06	0,07	1,16	1,0530	25,3		0,10
0,975	413	208,5	0,3225	0,0029	456	0,0026		0,0026	0,0065	0,11	0,16	1,13	1,0900	25,4		0,31
0,965	301	206,5	0,3194	0,0031	324	0,0035		0,0035	0,0100	0,22	0,40	1,53	1,1200	11,2		0,40
0,955	238	205,0	0,3171	0,0023	251	0,0026	0,0001	0,0026	0,0125	0,20	0,60	1,37	1,1455	6,3	1,333	0,85
0,945	197	203,0	0,3140	0,0031	206	0,0036	0,0001	0,0035	0,0160	0,34	0,94	0,88	1,1700	41	0,875	0,96
0,935	170	201,5	0,3117	0,0023	176	0,0027	0,0001	0,0026	0,0106	0,29	1,24	0,68	1,1977	27	0,689	1,76
0,925	149	199,5	0,3086	0,0031	154	0,0030	0,0001	0,0037	0,0223	0,48	1,71	0,56	1,2166	21	0,578	1,69
0,915	133	198,0	0,3063	0,0023	137	0,0020	0,0001	0,0027	0,0200	0,39	2,10	0,50	1,2366	16	0,525	3,69
0,905	120	195,5	0,3024	0,0030	124	0,0049	0,0001	0,0040	0,0200	0,77	2,87	0,46	1,2577	13	0,491	3,50
0,88	97,7	191,5	0,2962	0,0062	106	0,0079	0,0003	0,0070	0,0376	1,47	4,34	1,00	1,2788	22,3	1,086	9,67
0,80	61,4	175,0	0,2707	0,0255	64,3	0,0362	0,0011	0,0351	0,0727	10,90	15,29	2,19	1,4194	16,3	2,641	36,65
0,72	45,0	148,5	0,2297	0,0410	46,6	0,0620	0,0027	0,0601	0,1370	25,79	41,03	1,35	1,5333	16,4	1,759	71,87
0,64	35,4	119,0	0,1841	0,0456	36,3	0,0746	0,0056	0,0690	0,2010	38,02	79,05	0,99	1,6377	9,6	1,370	90,00
0,56	28,9	94,0	0,1454	0,0387	29,6	0,0673	0,0088	0,0585	0,2603	39,53	118,50	0,75	1,7400	6,5	1,109	75,43
0,48	24,3	78,0	0,1206	0,0248	24,9	0,0455	0,0108	0,0347	0,2950	27,87	146,45	0,545	1,8377	4,6	0,913	40,55
0,40	20,7	69,0	0,1067	0,0139	21,1	0,0271	0,0125	0,0146	0,3096	13,84	160,29	0,3859	1,9400	3,6	0,853	12,07
0,32	17,8	64,0	0,0990	0,0077	18,2	0,0160	0,0125	0,0035	0,3131	5,85	164,14	0,44	2,0055	2,9	0,780	13,46
0,24	15,2	59,0	0,0913	0,0077	15,3	0,0171	0,0136	0,0035	0,3166	4,52	169,66	0,44	2,2200	2,6	0,830	36,96
0,16	12,9	53,0	0,0820	0,0093	13,2	0,0223	0,0138	0,0085	0,3251	12,00	181,54	0,40	2,4094	2,3	0,817	45,60
0,08	10,4	45,0	0,0696	0,0124	10,0	0,0327	0,0213	0,0113	0,3335	11,11	202,69	0,25	2,6357	2,5	1,175	

donde (\bar{r}_k) es el radio medio de la ecuación de Kelvin:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2 \sigma \cdot V \cdot \cos \theta}{\bar{r}_k \cdot R \cdot T}$$

en la que \bar{d} es la distancia media de separación deducida de la expresión:

$$\bar{d} = \bar{r}_k + 2t$$

(15).- Contiene los incrementos en la pared de separación entre dos valores consecutivos de la misma, tabulados en la columna (2).

(16).- Contiene los productos $C = c \cdot \Delta t \cdot R$, asignando a c un valor de 0,85.

(17).- Valores de $\Delta V_p / \Delta d$, utilizados en la representación diferencial de los volúmenes de poros. Los valores de ΔV_p se obtienen por diferencia entre dos términos consecutivos de la columna (10).

En la figura II.5 se representa la curva diferencial de distribución de poros del catalizador FlC virgen, y en la figura II.6 aparece la curva del volumen acumulado de poros, del mismo catalizador. Ambas han sido obtenidas a partir de la isoterma de desorción.

En las figuras II.7, II.8, II.9 y II.10 se representan las curvas integral y diferencial de distribución de poros de los diferentes catalizadores utilizados en esta Memoria.

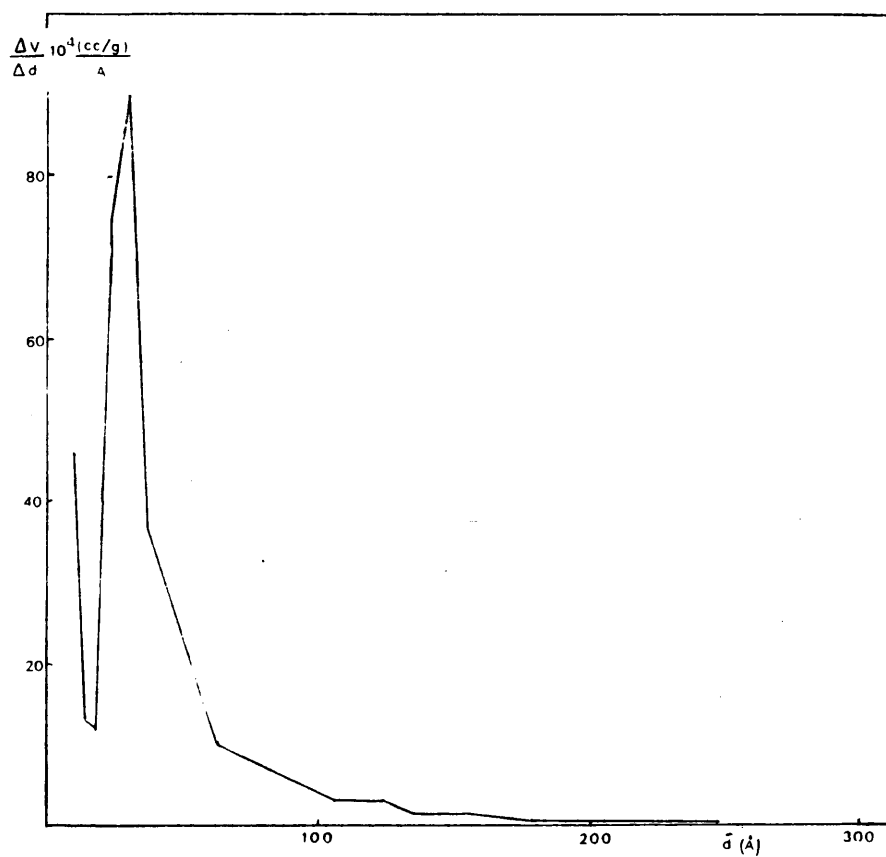


Figura II.5
Curva de distribución de poros del
catalizador F10.

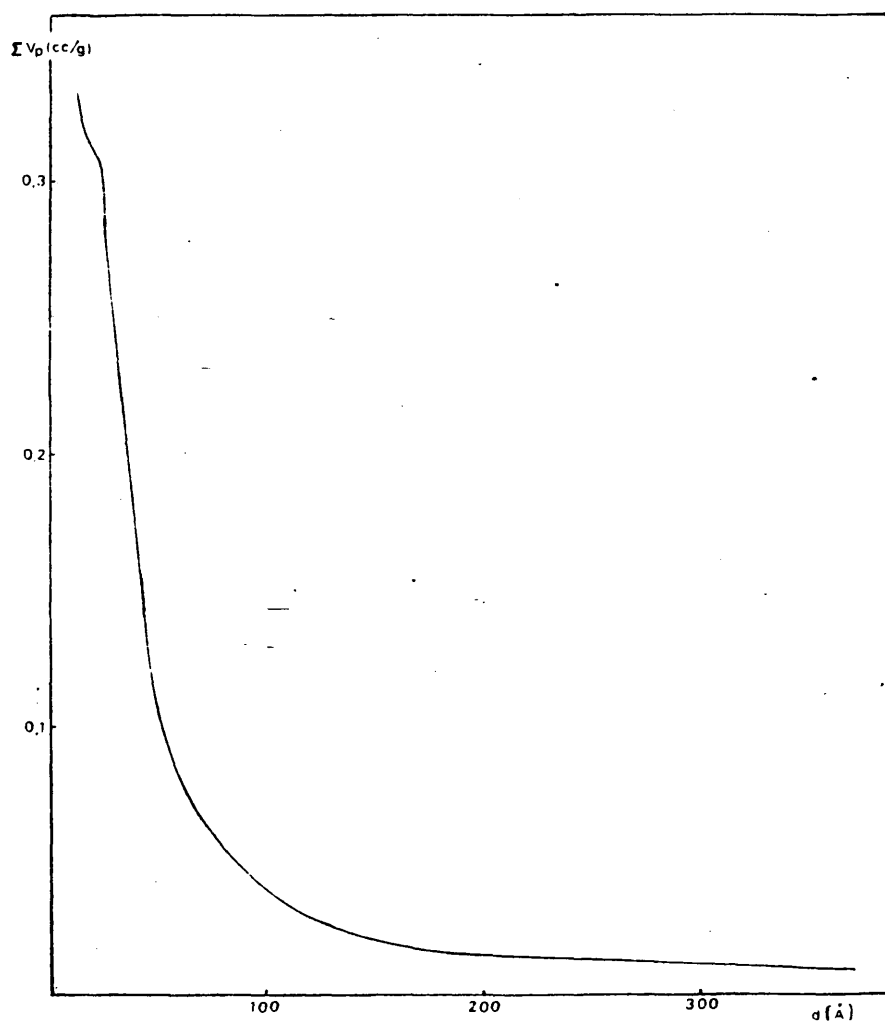


Figura II.6
Curva de volumen acumulado de poros del catalizador F10.

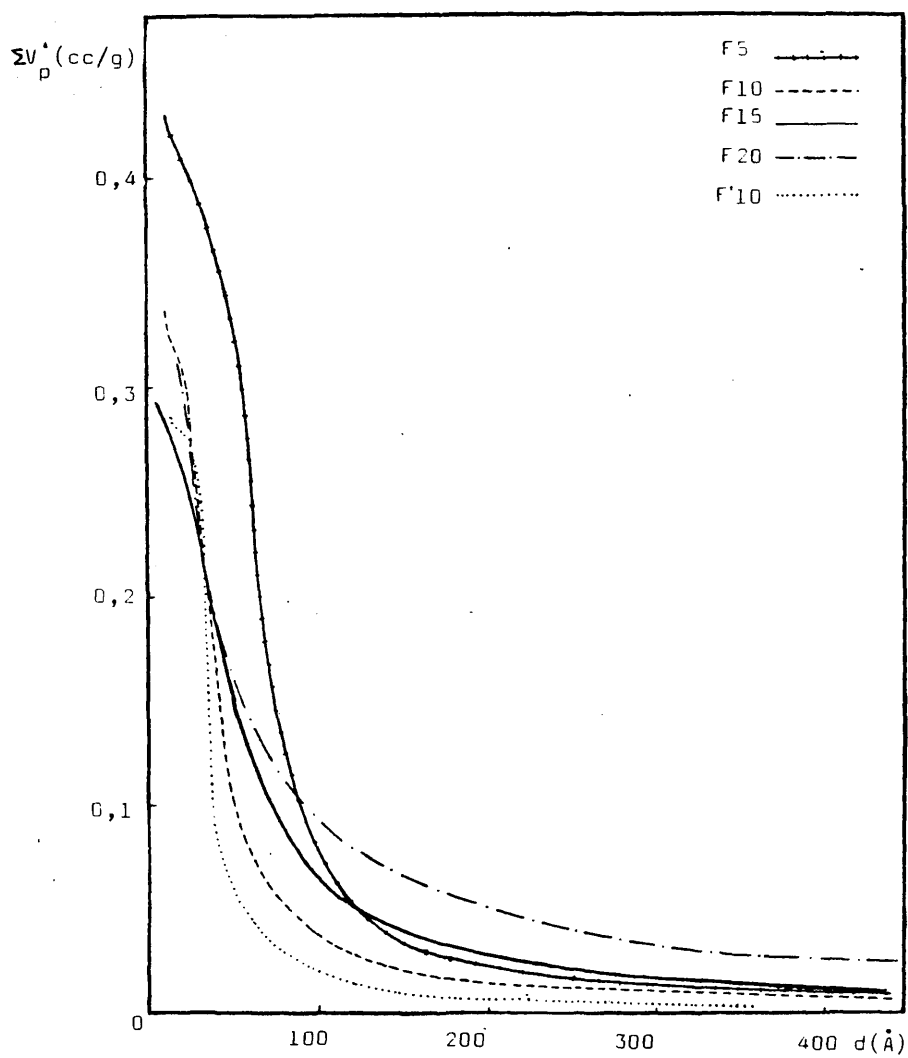


Figura II.7

Curvas de volumen acumulado de poros de los ortofos-
fatos de aluminio sintetizados en presencia de ácido
oxálico

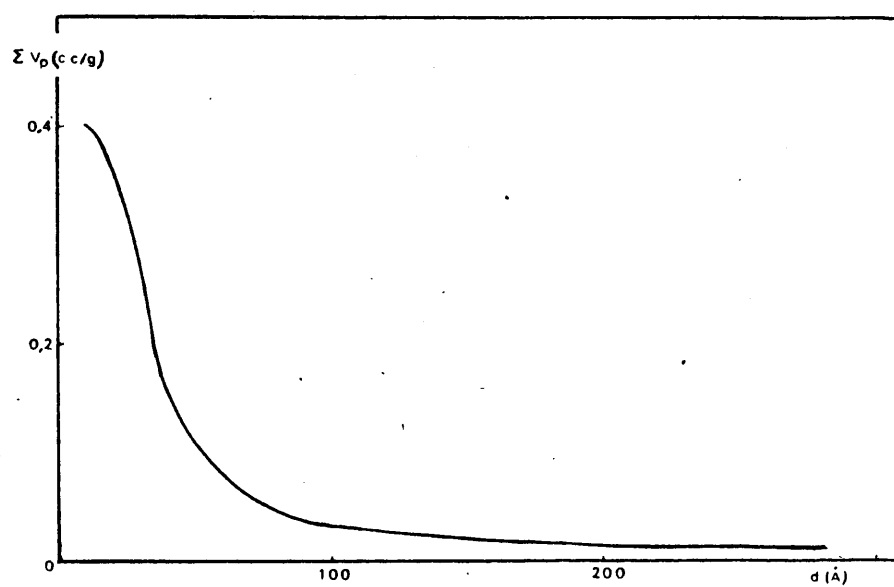


Figura II.8

Curva de volumen acumulado de poros
del catalizador CF41.

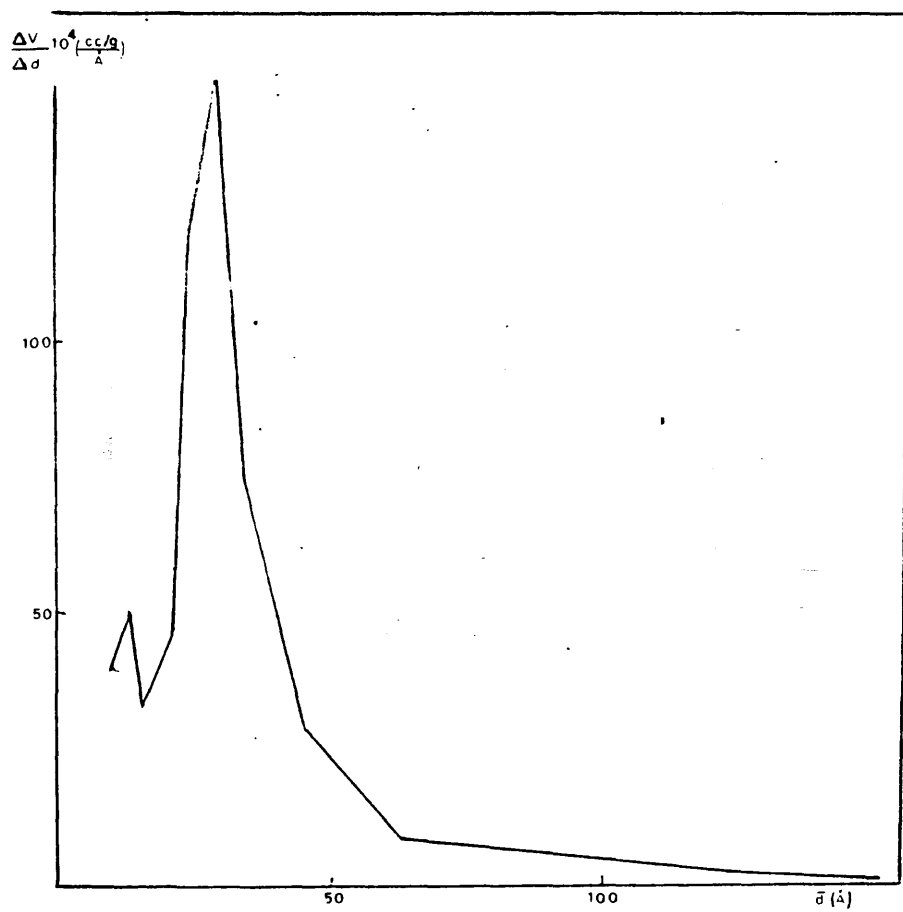


Figura II.9

Curva de distribución de poros del catalizador CF41

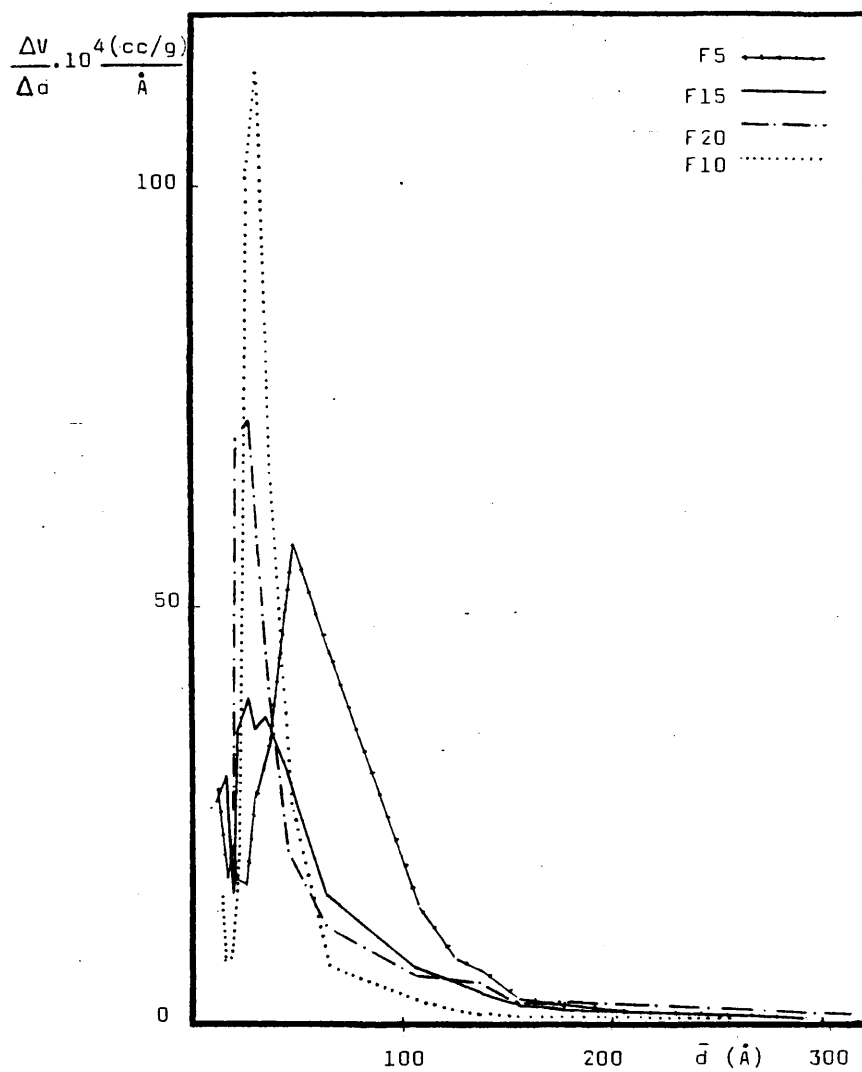


Figura II.10

Curvas de distribución de poros de los ortofosfatos de aluminio sintetizados en presencia de ácido oxálico.

II.2.3. DETERMINACION DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL
DE LOS CATALIZADORES.

En esta Memoria hemos seguido el procedimiento de Benesi (177) para la valoración de la fuerza relativa de los distintos centros ácidos presentes en los catalizadores.

II.2.3.A. Reactivo utilizado

Como base valorante se ha empleado n-butilamina (Merck) destilada sobre hidróxido potásico para eliminar las trazas de agua, a concentración 0,0057 N en benceno anhidro.

II.2.3.B. Indicadores

Se han utilizado los indicadores de Hammett contenidos en la tabla II.5. Los productos comerciales de pureza analítica se recrystalizaron de etanol hasta punto de fusión constante

TABLA II.5

Indicadores utilizados en la determinación de la fuerza de los centros ácidos.

Indicadores	pK _a	Coloración	
		Forma ácida	Forma básica
Rojo Neutro	6,80	Roja	Amarilla
p-Dimetilamino-azobenceno	3,30	Roja	Amarilla
p-Aminoazobenceno	2,80	Roja-anaranjada	Amarilla

II.2.3.C. Método operatorio

En un matraz de 20 ml. se introduce una muestra de catalizador exactamente pesada (aproximadamente de 0,1 g), la cual ha sido predeshidratada a 110-120°C en estufa durante 24 horas. Se agregan 5 ml de benceno anhidro (erck) y una o dos gotas del indicador pertinente disuelto en benceno. El conjunto se agita mecánicamente. Al adsorberse el indicador, sobre la superficie del sólido aparece la coloración ácida de aquél, que alcanza su máxima intensidad a los veinte minutos de agitación. Se inicia a continuación la adición de la base valorante con ayuda de una micropipeta -en porciones de 0,05 ml-, agitándose el matraz durante unos veinte minutos después de cada adición. El punto final se advierte cuando desaparece completamente el color ácido de la superficie del catalizador.

En la tabla II.6 aparecen los resultados obtenidos en la valoración de cada uno de los catalizadores sintetizados en esta Memoria.

Asimismo, se determinó la basicidad de los catalizadores F10 y CF41 por valoración espectrofotométrica basada en la adsorción química de fenol (en soluciones ciclohexánicas) en los centros básicos de las superficies sólidas. Se empleó un espectrofotómetro "Bausch & Lomb" modelo "Espectronic 21". Los resultados obtenidos fueron:

- Catalizador F10 virgen (empastillado) 0,042 mmol/g
- Catalizador CF41 virgen (empastillado).... 0,074 mmol/g

(*) Deseo agradecer al Prof. Dr. D. Juan Manuel Campelo Perez la realización de estas determinaciones.

TABLA II.6

Fuerza relativa de los centros ácidos presentes en los diferentes catalizadores.

Catalizadores microescala (en polvo)	Acidez (meq/g) frente a:		
	R rojo neutro	p-Dimetilamino azobenceno	p-Aminoazo benceno
F5	0,83	0,66	0,63
F10	0,84	0,66	0,60
F' 10	0,81	0,68	0,67
F15	0,64	0,43	0,42
F20	0,46	0,43	0,39
Catalizadores macroescala			
F10 (en polvo)	1,17	0,25	0,34
F10 (empastillado)	0,90	0,71	0,71
CF41(en polvo)	1,03	0,87	0,78
CF41(empastillado)	0,70	0,57	0,56

II.3. REACCIONES EN FASE GASEOSA

II.3.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El sistema de reacción utilizado, de flujo convencional, es el que aparece en la figura II.11. Consta de una bureta graduada en décimas de mililitro, A, con una prolongación tubular; una alargadera, B, provista de dos llaves de gases, que permiten la entrada del aire, oxígeno o nitrógeno, en el aparato; el reactor, C, posee 42 cm de longitud, 1,5 cm de diámetro y va provisto de un sistema de pares termoeléctricos y "variacs" para el control de la temperatura; va conectado a una alargadera, D, aislada térmicamente con cordón de amianto y que actúa de refrigerante. Por último, el sistema posee un colector, E, donde se recogen los productos, unido a una línea de vacío y sumergido en un baño de nitrógeno líquido. Todo el conjunto está constituido de vidrio Pyrex, y sus distintas partes están unidas a través de conos normalizados 8-19. El reactor va introducido en un horno cilíndrico de la firma "Hercn" de 8,5 cm de diámetro útil, 15 amperios y 220 voltios. La temperatura máxima alcanzable es de 1200°C en 90 minutos, regulable mediante un autotransformador. Como precalentador y vaporizador se utilizan anillos Rasching de vidrio Pyrex de 5 mm por 5 mm.

II.3.2. METODO OPERATORIO

La técnica general empleada en este trabajo, con

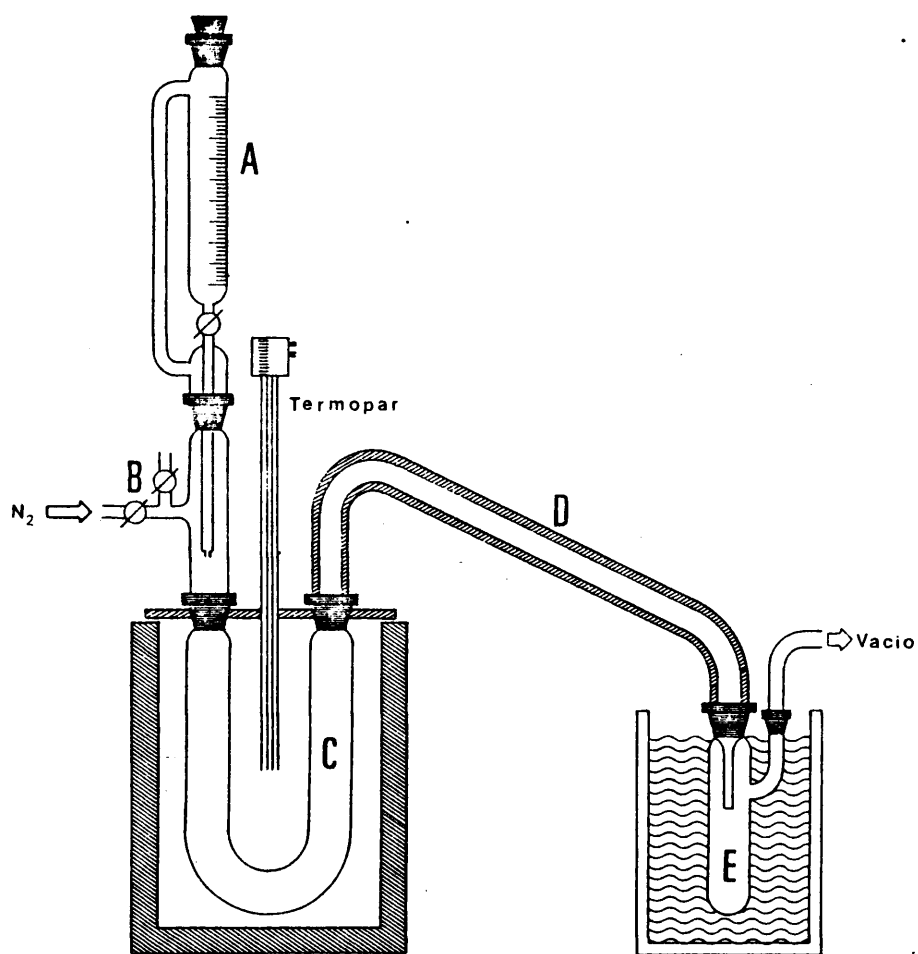


Fig. II.11.- Dispositivo experimental utilizado
en las reacciones en fase gaseosa.

siste en colocar la cantidad necesaria de catalizador, previamente pesado, en el reactor y en la rama unida a la alargadera B -zona de precalefacción y vaporización del líquido- se disponen los anillos Rasching. Se ensamblan las diferentes piezas del conjunto, y se conecta el horno hasta alcanzar la temperatura de trabajo, tanto en el lecho catalítico como en el precalentador. Mientras se consigue esta temperatura, se seca completamente el catalizador, haciendo pasar a través de una de las llaves de S una corriente de nitrógeno seco. Terminada esta operación, se introduce en la bureta A la cantidad necesaria de reactivo, y, en atmósfera de nitrógeno, se hace vacío hasta que la presión en el interior del sistema sea aproximadamente de 100 mm Hg inferior a la atmosférica.

Se hace pasar seguidamente al reactor la solución de reactivos a una velocidad tal que la adición se efectúe en un tiempo de unos 10 minutos. Los productos líquidos de la reacción se condensan en D, y se recogen en el colector E que se encuentra sumergido en un vaso Dewar que contiene aire líquido. Los posibles productos gaseosos también quedan retenidos en dicho colector.

Terminada la operación, se procede a la regeneración del catalizador, proceso que, por otra parte, permite evaluar la cantidad de carbono depositado sobre el catalizador. Para ello, inmediatamente después de finalizada la reacción, se calienta a 650°C haciendo pasar al mismo tiempo una corriente de oxígeno seco. De esta forma, el carbono depositado se transforma en una mezcla de monóxido y dióxido de carbono.

II.3.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Todas las experiencias se realizaron en un tiempo de 10 minutos y en atmósfera de nitrógeno, con un flujo de éste prácticamente constante de 120 ml/min, variándose según los casos la temperatura, el tiempo espacial (W/F) y la relación molar fenol/agente alquilante (en las reacciones de alquilación). El tiempo espacial, W/F, representa los gramos de catalizador(W) por caudal de sustrato aromático que entra en el reactor, en moles/hora (F).

- Variación del tiempo espacial.

A una temperatura de 450°C y una relación molar fenol/agente alquilante de 1/2 (en las reacciones de alquilación), se han llevado a cabo reacciones variando la relación W/F:

	Gramos de catalizador	Moles de fenol/h	Moles adicionados de fenol/10min
W/F	W	F	
0	0	0,080	0,013
20	8	0,400	0,067
60	8	0,133	0,022
100	8	0,080	0,013
140	16	0,114	0,019
180	16	0,089	0,015
200	16	0,080	0,013

- Variación de la temperatura

A un W/F de 100 y una relación molar fenol/agente alquilante de 1/2 se han realizado experiencias a las siguientes

temperaturas: 300, 350, 400, 450, 500 y 550°C.

- Variación de la relación molar fenol/agente alquilante (únicamente en las reacciones de alquilación de fenol).

Manteniendo fijos la temperatura, a 450°C, y el tiempo espacial, a 100 (W= 8 g de catalizador y F= 0,08 moles de fenol/hora), las relaciones molares fenol/agente alquilante ensayadas en las reacciones de alquilación han sido: 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5 y 1/6.

II.3.4. CONTROL DE DIFUSION

Los fenómenos de transferencia de masa que tienen lugar en los procesos catalíticos heterogéneos son de tres tipos fundamentales:

- Difusión interparticular
- Difusión en la capa límite
- Difusión intraparticular

En la bibliografía (137-139) aparecen descritos varios métodos semiempíricos para estudiar las condiciones en las que son mínimos o están anulados los fenómenos de difusión, siendo la etapa química la controlante del proceso. En esta Memoria se han realizado tres tipos de ensayos sencillos para comprobar si los procesos de difusión están controlados en las condiciones en que se han efectuado las reacciones de alquilación, transposición e isomerización objeto de la misma.

La difusión interparticular se refiere a la transferencia de materia en el espacio gaseoso situado entre las partículas del lecho catalítico. Para verificar el control de este tipo de difusión se observa si la velocidad de desaparición de los reaccionantes o de aparición de los productos varía linealmente con el peso de catalizador empleado.

La difusión en la capa límite está relacionada

con la transferencia de materia desde el estado gaseoso interparticular hasta la superficie del catalizador o viceversa. Para determinar las condiciones en las cuales la resistencia a la difusión en la capa límite no tiene influencia sobre la velocidad de reacción, se ha elegido entre los diferentes métodos descritos en la bibliografía (187-189) el análisis de la variación de la conversión total (X) frente a un factor constante (f), por el que se multiplican numerador y denominador del tiempo espacial W/F , manteniéndose fija dicha relación a lo largo de la experiencia.

Los resultados obtenidos en cada uno de los tres tipos de reacciones estudiadas en esta Memoria aparecen representados en la figura II.12, apreciándose una buena constancia de X frente al factor f considerado.

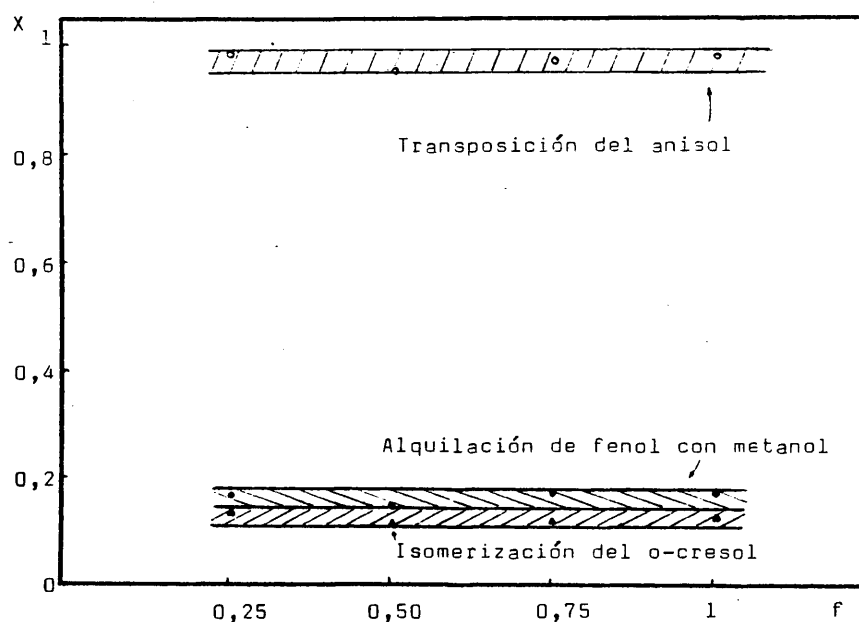


Fig. II.12.- Difusión en la capa límite (cat. CF41).

Finalmente la difusión intraparticular se refiere a la transferencia de materia en el interior de la estructura porosa del catalizador. Para comprobar si este proceso está controlado hemos realizado experiencias utilizando el catalizador tamizado a diferentes tamaños (entre 1-3 mm). En la figura II.13 se puede observar la constancia existente en el intervalo de partículas considerado.

Todos estos resultados demuestran que, en todos los casos, nuestras experiencias se han efectuado en una zona en la que los diversos tipos de difusión no parecen ser controlantes.

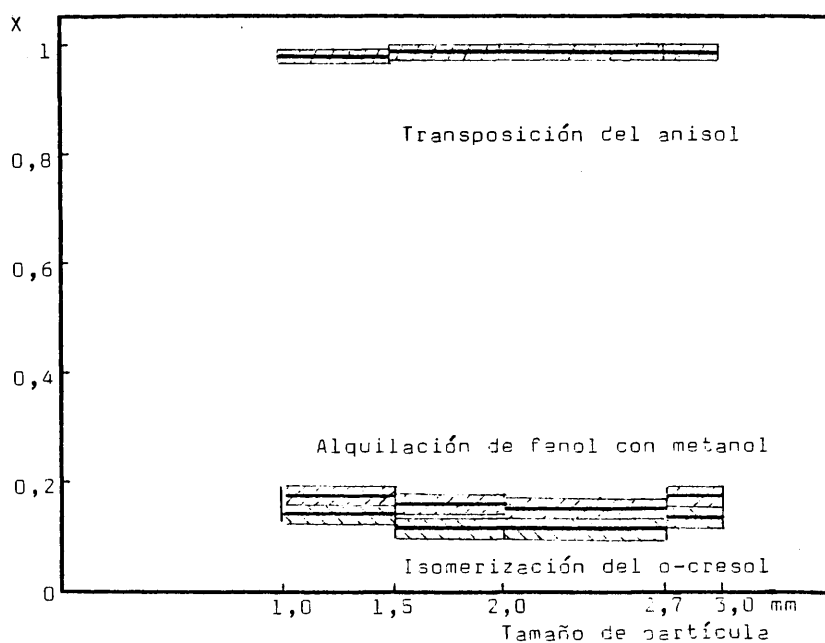


Fig. II.13.- Difusión intraparticular (cat. CF41).

II.4. TECNICAS ANALITICAS

La separación de los alquifendoles constituye un problema arduo, tanto desde el punto de vista químico como cromatográfico. Aunque en la bibliografía aparecen diferentes técnicas cromatográficas para la separación de los mismos, éstas suelen pecar por su lentitud si se quiere obtener una eficacia adecuada. Limitándonos al caso de la cromatografía de gases, el hecho de que los productos fenólicos sean sustancias muy polares, hace que existan fuertes interacciones fase estacionaria y también fase móvil; con todos los inconvenientes que esto lleva aparejado (como la aparición de picos asimétricos y a veces mal separados). Por otra parte, el hecho de que algunos fenoles (como el meta- y el para-cresol) tengan puntos de ebullición prácticamente idénticos, complica aún más el problema. Por todo esto, tienen gran aplicación los métodos de separación de fenoles transformándolos en derivados más estables, menos polares y más volátiles, como sus éteres metálicos (190) o trifluoracetatos (191), acetatos (192) y éteres trimetilsililados (193).

No obstante son numerosos en la bibliografía los trabajos que hacen referencia a la separación de fenoles sin transformación previa (194).

II.4.1. ANALISIS CUALITATIVO

Para la identificación cualitativa de los diferentes fenoles hemos empleado, generalmente, la cromatografía de gases, inyectando compuestos patrones en diversas columnas (ester de celanese, U.C.C. y B.D.S.) y midiendo sus respectivos tiempos de retención.

En la tabla II.7 se dan los tiempos de retención, en minutos, de los diferentes productos de reacción en columna de ester de celanese, a una temperatura de 180°C.

TABLA II.7

Compuesto	t_r (min.)
Tolueno	2
Xilenos	2,8
Etilbenceno	2,8
Propilbenceno	3,2
Butilbenceno	3,6
Anisol	3,6
Tetrametilbencenos	5
Pentametilbenceno	7
Hexametilbenceno	26
Etilfenetoles	5,4-6,6
Metilbenzofuranos	7,2
Fenetol	4
Isopropilfeniléter	4,4
Terbutilfeniléter	5,6
n-Butilfeniléter	7,8

TABLA II.7 (cont.)

Compuesto	t_R (min.)
Fenol	9,6
o-Cresol	11,6
2,6-Xilenol	12,8
m- y p-Cresoles	14,4
o-Etilfenol	16
m- y p-Etilfenoles	21,6
o-Isopropilfenol	18,6
m- y p-Isopropilfenoles	25,4
o-Terbutilfenol	26
m- y p-Terbutilfenol	35,6
2,4- y 2,5-Xilencles	18,1
3,4-Xilenol	19,6
3,5-Xilenol	22,4

No obstante, se han empleado para la identificación total de algunos productos otras técnicas, como las espectroscopias IR y PMR y, principalmente, la espectrometría de masas acoplada a la cromatografía de gases -CG/EM-.

Los espectros IR se han realizado en un espectrófotómetro "Perkin-Elmer 257" de doble haz y célula compensada. Los de Resonancia Magnética del Protón en un espectrómetro "Varian T-60 A" y los de EM en unos espectrógrafos "Varian Mat-711" y "Hewlett-Packard" modelo 5992 B" *

* Deseo agradecer al Dr. D. A. García Martínez y al Dr. D. J. M. Campelo Perez la realización de los espectros de masas.

Datos espectroscópicos

Reacciones de alquilación de fenol con metanol

-Tetrametilbencenos, aparecen dos isómeros:

- a) E.M. (% pico base): 134(M,99), 133(23), 120(21)
119(100), 91(23), 77(12), 65(11), 51(8), 49(9)
41(8), 39(8) y 27(16).
- b) E.M. (% pico base): 134(M,99), 133(27), 120
(22), 119(100), 91(25), 77(13), 65(13), 51(10)
49(10), 41(8), 39(8) y 27(17).

-Pentametilbenceno:

E.M. (% pico base): 146(M,98), 147(14), 134
(14), 133(100), 117(10), 105(13), 91(14), 77
(8) y 51(8).

-Trimetilfenol:

E.M. (% pico base): 137(11), 136(M,99), 135
(35), 121(100), 91(17), 77(10), 51(7), 41(5)
y 39(7).

-Hexametilbenceno:

Espectro PMR (Cl_4C): $\delta = 2,1$ ppm (s, CH_3)

Espectro IR (BrK): $\nu_{\text{max}} = 2930; 2860; 1450;$
 $1390; 1060 \text{ cm}^{-1}$.

Reacciones de alquilación de fenol con etanol

-Etilfenetoles:

E.M. (% pico base): 150(M,42), 135(100), 122

-100-

(12), 121(25), 107(33), 94(46), 51(17) y
39(25).

Reacciones de alquilación de fenol con isopropanol y terbutanol

-Metilbenzofuranc:

E.M. (% pico base): 132(M,64), 131(100), 103
(15), 78(12), 77(23), 63(11), 51(20), 50(10)
y 39(11).

-Dimetilbenzofuranos:

E.M. (% pico base): 146(M,80), 145(65), 131
(100), 77(31), 51(20) y 39(19).

II.4.2. ANALISIS CUANTITATIVO

Valoración por cromatografía de gases

Las columnas utilizadas para la valoración de los distintos productos fenólicos, tanto los procedentes de la alquilación como los de transposición e isomerización, han sido U.C.C. y ester de celanese.

U.C.C. : Esta columna está constituida por una fase líquida de metilvinilsiliconas, depositada sobre un soporte Chromosorb W 80/100 al 10%. La longitud de la columna es de 2 metros y el diámetro de 1/8 de pulgada.

Las condiciones de temperatura a las que se ha operado con esta columna han sido:

Cámara de inyección.....210°C
Detector.....200°C
Columna.....100°C

y el caudal del gas portador, nitrógeno, de 1,4 ml/min.

Ester de celanese : En este caso se ha utilizado como fase líquida trimetilolpropanotripelargonato (ester de celanese), soportado sobre Chromosorb (80/100) al 15%. Esta columna presenta una longitud de 3 metros y 1/4 de pulgada de diámetro.

Para la separación de los productos se ha operado a las siguientes temperaturas:

Cámara de inyección.... 200°C
Detector..... 210°C
Columna..... 180°C

El flujo del gas portador, nitrógeno, fué de
1,9 ml/min.

Con ambas columnas el análisis de los productos
de reacción ha sido realizado en un cromatógrafo de gases
"Hewlett-Packard" modelo "5750", provisto de detector de ioni-
zación de llama, inyectando en cada experiencia 0,2 microlitros
y siendo la velocidad de registro de 0,25 pulgadas/min.

Como los isómeros m- y p- de los alquilfenoles
no se pudieron separar cromatográficamente, su análisis cuanti-
tativo se ha realizado en conjunto.

Cálculo de los factores de respuesta cromatográ-
fica:

El análisis cuantitativo se ha llevado a cabo por
el método de normalización interna, en el que se supone que en
el cromatograma están registrados los picos de todos los compues-
tos de la mezcla problema, hecho que hemos comprobado previa-
mente. De esta forma, la suma de todas las áreas de los picos
representa 1 ó 100, según se normalice a tanto por uno ó tanto
por ciento. Como las respuestas de todos los componentes no son
iguales, hay que introducir un factor de corrección (195):

$$f_i = \frac{P_i}{A_i}$$

siendo P_i la cantidad inyectada del componente i y A_i el área

del pico correspondiente. Cuando se trata de una mezcla de productos, esta fórmula se generaliza, quedando:

$$f_i = \frac{P_i/A_i}{\Sigma(P_i/A_i)}$$

Para calcular estos factores de respuesta se registraron, en condiciones idénticas a las anteriormente expuestas, cromatogramas de soluciones patrón en las que estaban presentes todos los compuestos a valorar en concentraciones conocidas. En estos cromatogramas de las soluciones patrón se mide el área de cada pico y se calcula el factor de normalización interna de cada componente, previamente identificado por su tiempo de retención.

A continuación, se miden las áreas de los picos en el cromatograma de la especie a valorar y se calcula el tanto por ciento de cada componente en la mezcla según:

$$P_i (\%) = \frac{f_i \cdot A_i}{\Sigma(f_i \cdot A_i)} \cdot 100$$

Este método presenta dos inconvenientes particularmente molestos en el análisis de mezclas complejas de fenoles. Por una parte, la evaluación del área del pico está sujeta, a un error importante cuando dicho pico es muy estrecho (al principio de los cromatogramas de larga duración) y por otra, cuando dos picos vecinos no están completamente separados, es difícil evaluar sus superficies respectivas.

Seguidamente, se detalla el cálculo de algunos

factores de corrección con la columna ester de celanese:

Compuesto	A_i	P_i	P_i/A_i	$f_i = \frac{P_i/A_i}{\sum (P_i/A_i)}$	$f_{i\text{ corr}}$
Benceno	0,79	0,136	0,173	0,07	0,47
Tolueno	0,64	0,132	0,206	0,08	0,53
Etilbenceno	2,28	0,461	0,202	0,08	0,53
Fenetol	0,70	0,218	0,312	0,12	0,80
Fenol	0,17	0,069	0,408	0,16	1,07
o-Cresol	0,27	0,103	0,383	0,15	1
m- + p-Cresoles	0,73	0,319	0,463	0,17	1,13
o-Etilfenol	0,11	0,012	0,106	0,04	0,27
m- + p-Etilfenoles	0,20	0,076	0,382	0,15	1

III

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

III.1. REACCIONES DE ALQUILACION DE FENOL CON ALCOHOLES

Se realizaron estas reacciones empleando distintos alcoholes -metanol, etanol, n-butanol, isopropanol y terbutanol- con objeto de analizar la influencia de la estructura del alcohol sobre los procesos de alquilación. Para estudiar, asimismo, la influencia de otros parámetros de reacción -temperatura, tiempo espacial y relación molar fenol/agente alquilante- se efectuaron con cada alcohol tres series de experiencias. En cada serie se variaba uno de aquellos parámetros, manteniendo fijos los otros dos. El catalizador empleado fue el sistema ortofosfato de aluminio-alúmina al que hemos denominado CF41.

Los resultados aparecen en las tablas III.1, III.2 y III.3. Hay que tener en cuenta que las conversiones parciales de los diferentes productos de reacción fueron calculadas en base al fenol que había reaccionado y no en base al alcohol, ya que los alcoholes no sólo actúan como agentes alquilantes, sino que en presencia del catalizador sólido sufren también otras transformaciones, como deshidrataciones e, incluso, descomposición en otros productos, originando de esta forma compuestos poco condensables (olefinas, éteres, etc.).

La aparición en la mayoría de los casos del correspondiente alquilfeniléter pone de manifiesto la existencia de una O-alquilación, debida al ataque electrófilo del agente

alquilante a un par de electrones no enlazantes del oxígeno fenólico (centro nucleófilo n). Además de esta O-alquilación tendría lugar previa o simultáneamente una C-alquilación, la cual originaría alquilfenoles por ataque a la nube electrónica del anillo aromático (centro nucleófilo π). Estos alquilfenoles también podrían haberse formado por transposición del alquilfeniléter. En la figura III.1 se muestran ambos ataques del agente alquilante, junto con todos los procesos que dan lugar a los distintos productos de reacción encontrados.

La O-alquilación parece sensiblemente más importante en las reacciones con terbutanol debido al gran impedimento estérico del grupo terbutilo, como puede observarse en los elevados valores que suelen alcanzar las relaciones alquilfeniléter/productos C-alquilados. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Attina y col.(24) en las reacciones de alquilación de fenol en fase gaseosa con el catión terbutilo, y con las observaciones de Kanan y Pillai (31), quienes indican que la relación de O-alquilación/C-alquilación depende de la estructura del alcohol, puesto que el grupo alquilo tiende a colocarse en las posiciones menos impedidas estéricamente.

Además de la formación, en cada caso, de los alquilfenoles esperados, se observa la producción de alquilfenoles inferiores. Esto sucede únicamente en los alcoholes de cadena lineal -etanol y n-butanol-, con los que se forman cresoles, o etil y propilfenoles, respectivamente. Es decir, que tiene lugar una ruptura de enlace $C_{alifático}-C_{alifático}$ en la cadena alquílica de los alquilfenoles inicialmente formados. Sin embargo, en los casos de cadena alquílica ramificada -reaccio-

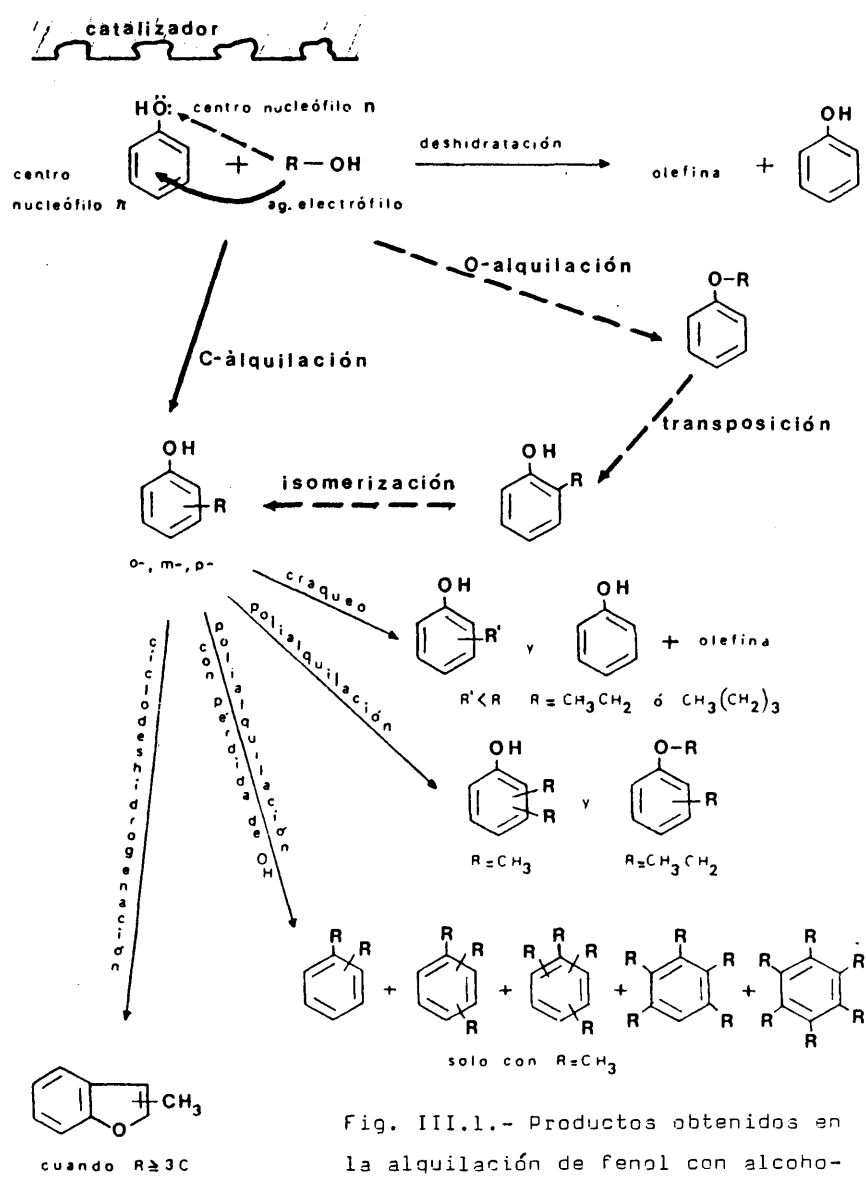
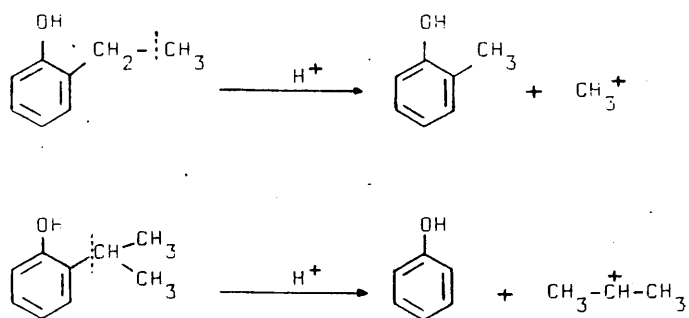


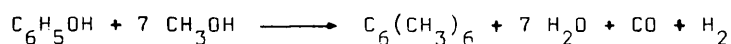
Fig. III.1.- Productos obtenidos en la alquilación de fenol con alcoholes.

nes con isopropanol y con terbutanol- no aparecen esos productos de craqueo. Este hecho puede explicarse considerando que con estos alcoholes el craqueo tendría lugar preferentemente en el enlace C_{aromático}-C_{alifático}, con lo cual se originarían carbocationes secundarios o terciarios, más estables que los primarios procedentes de la ruptura C_{alifático}-C_{alifático}, revirtiendo así el producto alquilado a fenol. El estudio realizado por Marinas y Jimenez (144) sobre el craqueo de hidrocarburos aromáticos con estos catalizadores estaría de acuerdo con estos resultados:

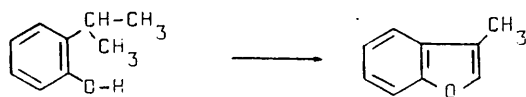


En cuanto a los productos de polialquilación, aparecen xilenoles y polialquilbencenos en el medio de reacción cuando se utiliza metanol, y etilfenetoles con el etanol. Es de destacar el hecho de que la pérdida del OH fenólico para dar diversos alquilbencenos -tolueno, xilencs, tetra-, penta- y hasta hexametilbenceno- tenga lugar sólo en los casos de alquilación con alcohol metílico. Como sugieren Briner y col. (25), esto sería debido al medio reductor originado por la descomposición del metanol en monóxido de carbono e hidrógeno en las propias condiciones de reacción, que daría lugar a la polialquila-

ción , con deshidratación seguida de un proceso de reducción, cuando se emplea un gran exceso del alcohol. El esquema de la reacción producida, sería el siguiente:



Otros productos de reacción de interés son los aparecidos en muchas de las experiencias realizadas con isopropanol y terbutanol: metilbenzofuranos, originados a partir de los respectivos o-alquilfencles por ciclodeshidrogenación, según la reacción de Hansch (196):



A la vista de todos estos resultados se aprecia que, en las condiciones ensayadas, las conversiones totales -que engloban a todos los distintos productos de alquilación- siguen el orden:

metanol > etanol > n-butanol \approx isopropanol > terbutanol

de lo que se deduce que los alcoholes primarios son mejores agentes alquilantes, disminuyendo dentro de ellos la facilidad de alquilación con la longitud de la cadena hidrocarbonada. Esta gradación general puede explicarse teniendo en cuenta la mayor tendencia de los alcoholes secundarios y terciarios a deshidratarse produciendo olefinas, las cuales en nuestras condiciones experimentales no tienen capacidad alquilante, requiriendo para ello elevadas presiones.

A continuación, expondremos la influencia sobre estos procesos de las diferentes condiciones experimentales utilizadas.

III.1.1. Influencia de la temperatura

Con cada uno de los alcoholes se realizaron experiencias variando la temperatura entre 300 y 550°C. El tiempo espacial y la relación molar fenil/alcohol se mantuvieron fijos, con valores de 100 y 1/2, respectivamente.

Los resultados se encuadran en la tabla III.1. La temperatura a la cual la conversión alcanzada es mayor, varía de un alcohol a otro. Así, es de 550°C con el n-butanol y de 450°C con el metanol y etanol, para llegar a 350°C con el isopropanol y a 300°C con el terbutanol. Es decir, al aumentar la ramificación del alcohol la alquilación se produce mejor a temperaturas más bajas, ya que cuando la temperatura asciende predominan las reacciones de deshidratación del alcohol a la correspondiente olefina.

Como se observa también en esta tabla, tanto la conversión en alquilfeniléter como la relación alquilfeniléter/productos C-alquilados disminuyen con la temperatura cuando el alcohol alquilante es primario. Por el contrario, cuando el alcohol es secundario o terciario dicha relación aumenta. Estas variaciones se aprecian más claramente estudiando las selectividades en productos de O- y de C-alquilación a cada temperatura. Así, con el metanol, etanol y n-butanol (figura III.2) la selectividad en el alquilfeniléter disminuye con la temperatura,

Tabla III.1.- Conversiones total (X_t) y parciales (X) obtenidas en la alquilación de fenol con alcoholes frente a la temperatura, a $W/F=100$ y relac. molar fenol/alc.=1/2.

a) Alquilación con metanol

T	X_t	X anisol	X alquil- bencenos	X o-cresol	X m+p cresoles	X xilenoles+ trimetilfenoles
300	0,170	0,070	0,010	0,070	0,020	-
350	0,298	0,130	0,008	0,070	0,045	0,045
400	0,430	0,190	0,007	0,070	0,070	0,090
450	0,500	0,030	0,070	0,100	0,120	0,180
500	0,469	0,040	0,059	0,100	0,120	0,140
550	0,420	0,020	0,060	0,100	0,130	0,110

b) Alquilación con etanol

T	X_t	X fenetol	X etil- fenetoles	X o-etil- fenol	X m+p-etil fenoles	X cresoles+ xilenoles
300	0,080	0,030	-	0,020	0,030	-
350	0,130	0,040	-	0,030	0,050	0,010
400	0,070	0,030	0,004	0,017	0,019	-
450	0,080	0,020	0,010	0,010	0,020	0,020
500	0,070	0,010	0,020	0,010	0,020	0,010
550	0,043	0,010	0,020	0,004	0,005	0,004

c) Alquilación con n-butanol

T	X_t	X butilfenil- éter	X o-butil- fenol	X m+p-butil fenoles	X alquilfenoles inferiores
300	0,036	0,023	0,001	0,012	-
350	0,029	0,008	0,002	0,008	0,011
400	0,027	0,004	0,002	0,005	0,016
450	0,025	<0,001	0,002	0,002	0,021
500	0,095	-	0,001	<0,001	0,094
550	0,097	-	-	0,001	0,096

(cont.)

Tabla III.1 (cont.).-

d) Alquilación con isopropanol

T	X _t	X isopropil- feniléter	X metilbenzo- furanos	X o-isopropil- fenol	X m+p-isopro- pilfenoles
300	0,059	0,002	-	0,035	0,022
350	0,067	0,001	-	0,043	0,023
400	0,025	0,001	0,004	0,010	0,010
450	0,012	0,002	0,005	0,005	-
500	0,010	0,002	0,003	-	-
550	0,008	0,003	0,005	-	-

e) Alquilación con terbutanol

T	X _t	X terbutil- feniléter	X metilbenzo- furanos (*)	X o-terbutil- fenol	X m+p-terbutil- fenoles
300	0,010	-	-	0,001	0,003
350	0,005	0,001	-	-	0,004
400	0,004	0,001	0,003	-	-
450	0,005	0,003	0,001	0,001	-
500	0,004	0,003	0,001	-	-
550	0,004	0,004	-	-	-

(*) metil y dimetilbenzofuranos

mientras que con isopropanol y terbutanol (figura III.3) sucede lo contrario, observándose una disminución en la selectividad en productos de C-alquilación, en la que se han englobado los distintos compuestos C-alquilados (alquilfenoles, productos de su craqueo y polialquilación, etc...).

Estos datos indican que la transposición del alquilfeniléter es, en gran parte, intermolecular, con lo cual se se originarán carbocationes que, en caso de ser secundarios o terciarios, evolucionarán rápidamente a olefina no produciendo-

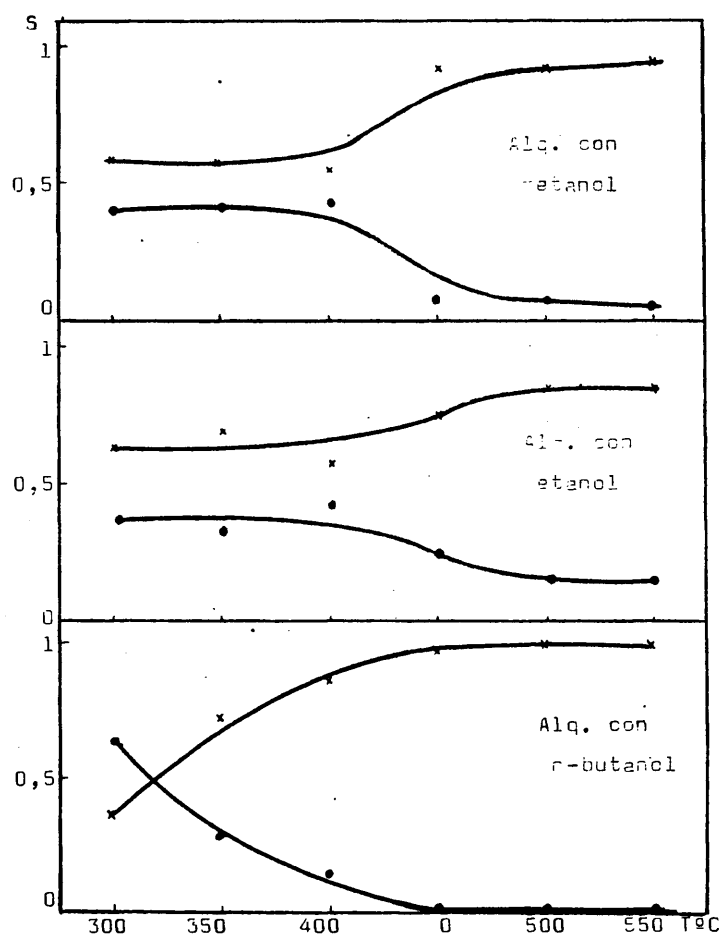


Fig. III.2.- Selectividades en alquilfenil-éter (•) y en productos C-alquilados (*) frente a la temperatura, a un W/F=100 y una relación molar fenol/alcohol=1/2.

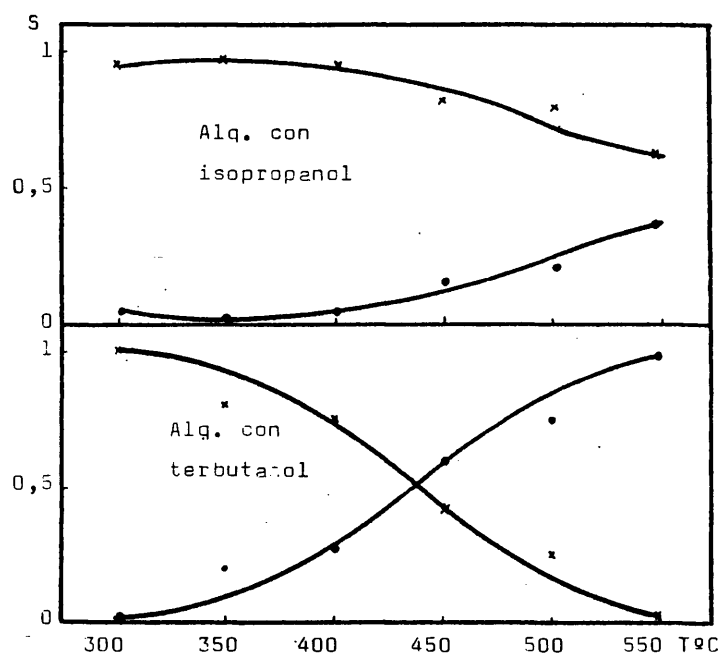


Fig. III.3.- Selectividades en alquilfenil-éter (•) y en productos C-alquilados (*) frente a la temperatura, a un W/F=100 y una relación molar fenol/alcohol=1/2.

se así la transposición al alquilfenol correspondiente. Esto es lo que sucede en el isopropil- y en el terbutilfeniléter, por lo que los alquilfenoles correspondientes aparecen con bajos rendimientos y a temperaturas elevadas no se forman. Esta hipótesis vendría confirmada posteriormente por los resultados obtenidos en el estudio de la transposición de alquilfeniléteres (apartado 2 de este capítulo).

Antes de seguir adelante conviene aclarar que en todos los apartados de la parte de resultados y discusión de esta Memoria, al hablar de selectividad respecto a un determinado producto, nos referimos al tanto por uno obtenido en ese producto respecto a la conversión global, en las condiciones experimentales señaladas. Algunos autores comparan las selectividades a conversión constante. Así, en el caso de la alquilación con terbutanol, comparando la selectividad en terbutilfeniléter en el intervalo de temperaturas entre 400 y 550°C, en el que la conversión total de la reacción permanece constante, se observa que dicha selectividad aumenta con la temperatura:

T	x_t	terbutil ^S feniléter	prod. C ^S -alquilados
400	0,004	0,250	0,750
500	0,004	0,750	0,250
550	0,004	1,000	0,000

Por el contrario, cuando el agente alquilante es n-butanol la contrastación de las selectividades en alquilfeniléter a conversión prácticamente constante, pone de manifiesto que dicha selectividad disminuye con la temperatura:

T	X _t	butilfeniléter ^S	prod. C ^S -alquilados
350	0,029	0,280	0,720
400	0,027	0,150	0,850
450	0,025	0,000	1,000

Es decir, llegamos así a las mismas conclusiones anteriormente mencionadas.

La temperatura no parece influir de forma regular en el proceso de isomerización a meta y a para, si bien con el alcohol metílico se observa una disminución de la relación o-/m- + p-. Sin embargo, esta variación podría ser también debida a la C-alquilación directa a m- y p- que, al igual que sucede con la formación de productos polialquilados, se favorece con la temperatura.

III.1.2. Influencia del tiempo espacial

Las experiencias se realizaron a distintos tiempos espaciales, de 20 a 200, a temperatura de 450°C y relación molar fenol/alcohol de 1/2.

A través de los resultados obtenidos (tabla III.2), se observa mejor la influencia del tiempo espacial en las experiencias efectuadas con los alcoholes inferiores de la serie: metanol y etanol. Con el tiempo espacial aumentan las conversiones totales, mientras que las relaciones o-/m- + p- y alquilfeniléter/productos C-alquilados disminuyen. Ello significa que el aumento de la cantidad de catalizador favorece, con estos alcoholes, la C-alquilación, así como la transposición de los

Tabla III.2.- Conversiones total (X_t) y parciales (X) obtenidas en la alquilación de fenol con alcoholes frente al tiempo espacial, a $T=450^{\circ}\text{C}$ y relac. molar fenol/alc.=1/2.

a) Alquilación con metanol

W/F	X_t	X anisol	X alquil- bencenos	X o-cresol	X m+p cresoles	X xilenoles+ trimetilfenoles
20	0,410	0,060	0,020	0,120	0,110	0,100
60	0,460	0,040	0,030	0,120	0,100	0,170
100	0,500	0,030	0,070	0,100	0,120	0,180
140	0,600	0,020	0,110	0,130	0,080	0,260
180	0,790	0,010	0,110	0,150	0,250	0,270
200	0,740	0,020	0,080	0,110	0,290	0,240

b) Alquilación con etanol

W/F	X_t	X fenetol	X etil- fenetoles	X o-etil- fenol	X m+p-etil- fenoles	X cresoles+ xilenoles
20	0,080	0,030	-	0,020	0,030	-
60	0,100	0,020	0,010	0,020	0,020	0,030
100	0,200	0,020	0,002	0,040	0,120	0,020
140	0,160	0,050	0,020	0,020	0,030	0,040
180	0,170	0,010	0,020	0,030	0,050	0,060
200	0,250	0,010	0,020	0,040	0,110	0,080

c) Alquilación con n-butanol

W/F	X_t	X butilfenil- éter	X o-butil- fenol	X m+p-butil- fenoles	X alquilfenoles inferiores
20	0,028	0,018	0,002	0,008	-
60	0,027	0,009	0,002	0,005	0,011
100	0,025	<0,001	0,002	0,002	0,021
140	0,053	0,007	0,002	0,004	0,040
180	0,082	0,015	0,002	0,005	0,060
200	0,069	0,006	<0,001	0,001	0,062

(cont.)

Tabla III.2. (cont.).-

d) Alquilación con isopropanol

W/F	X _t	X isopropil- feniléter	X metilbenzo- furanos	X o-isopropil- fenol	X m+p-isopro- pilfenoles
20	0,070	<0,001	<0,001	0,050	0,020
60	0,020	<0,001	<0,001	0,010	0,010
100	0,012	0,002	0,005	0,005	0,001
140	0,070	<0,001	<0,001	0,020	0,050
180	0,050	<0,001	<0,001	0,014	0,034
200	0,050	<0,001	<0,001	0,010	0,040

e) Alquilación con terbutanol

W/F	X _t	X terbutil- feniléter	X metilbenzo- furanos (*)	X o-terbutil- fenol	X m+p-terbu- tilfenoles
20	0,002	0,001	0,001	-	-
60	0,005	0,003	0,002	-	-
100	0,005	0,003	0,001	0,001	-
140	0,015	0,004	0,005	0,006	-
180	0,013	0,004	0,006	0,001	0,002
200	0,011	0,004	0,007	<0,001	-

(*) metil y dimetilbenzofuranos

álquilfeniléteres. Esto también se aprecia en las figuras III.4 y III.5, que muestran como la selectividad en productos C-álquilados va ascendiendo gradualmente hasta valores próximos a la unidad.

Con los restantes alcoholes la influencia del W/F es menos regular, debido a que con mayores cantidades de catalizador se producen más reacciones secundarias, sobre todo las de craqueo, con la consiguiente desalquilación a fenol.

Con ninguno de los alcoholes se observa alquilación por vía térmica (reacciones a W/F=0).

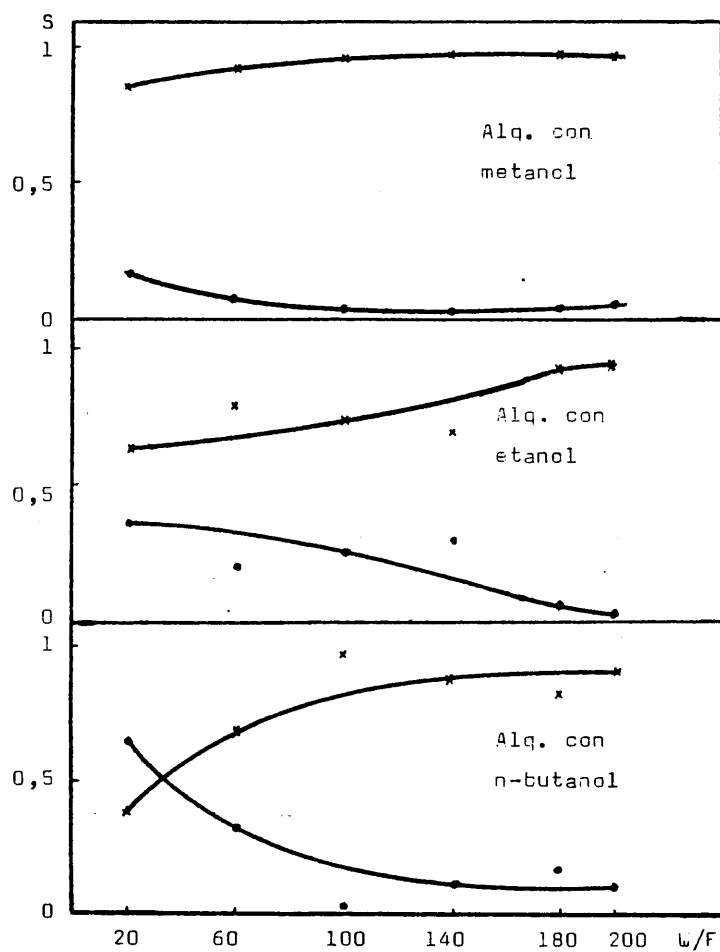


Fig. III.4.- Selectividades en alquilfenil-éter (●) y en productos C-alkilados (*) frente al tiempo espacial, a una temperatura =450°C y una relación molar fenol/alcohol de 1/2.

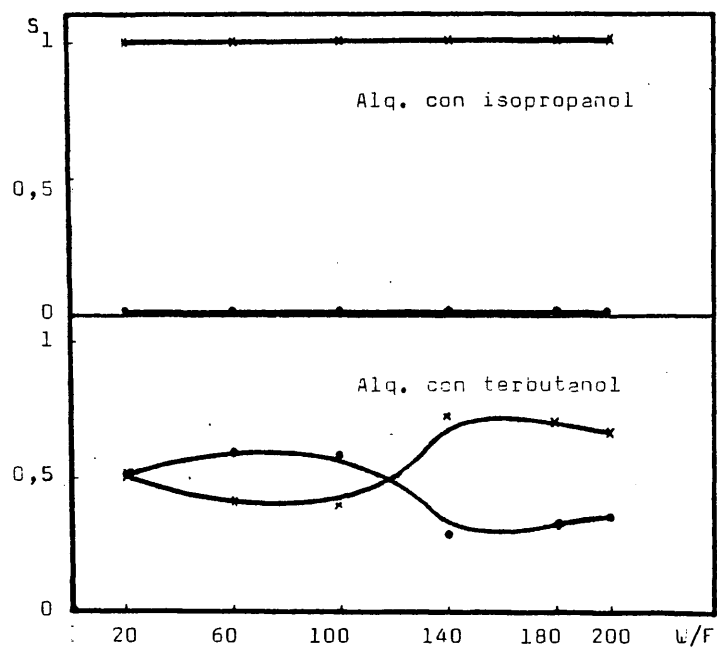


Fig. III.5.- Selectividades en alquilfenil-éter (•) y en productos C-alkilados (*) frente al tiempo espacial, a una temperatura = 450°C y una relación molar fenol/ alcohol = 1/2.

III.1.3. Influencia de la relación molar fenol/alcohol.

Las relaciones molares fenol/alcohol se han variado entre los valores de 1/1 y 1/6, con temperatura de 450°C y tiempo espacial de 100 (tabla III.3). Se ha trabajado siempre con mayor número de moles de alcohol que de fenol debido a las reacciones secundarias que experimentan los alcoholes en presencia del catalizador, como ya ha sido indicado.

En los alcoholes primarios -metanol, etanol y n-butanol- las conversiones totales aumentan con la proporción de agente alquilante. Sin embargo, en el terbutanol con relaciones molares inferiores a 1/2 no tiene lugar ninguna reacción de alquilación. Probablemente, al hallarse el fenol en tan baja proporción frente al alcohol, ya no actúa como sustrato de alquilación, sino simplemente exaltando la acidez del catalizador al adsorberse sobre su superficie. Favorecería, de este modo, la deshidratación del terbutanol a isobutileno, hipótesis que vendría ratificada por los estudios de Jain y Pillai (197) de deshidratación de alcoholes sobre alúmina en presencia de fenol.

La proporción de agente alquilante no parece influir apenas en la variación de las selectividades en alquilfeniléter y en productos C-alkilados (figuras III.6 y III.7), con excepción del terbutanol en que, como ya dijimos, a partir de relaciones molares de 1/2 no hay reacción.

Es interesante el estudio de las reacciones con alcohol metílico (tabla III.3.a). El incremento de la proporción

Tabla III.3.- Conversiones total (X_t) y parciales (X) obtenidas en la alquilación de fenol con alcoholes frente a la relación molar fenol/alcohol, a T=450°C y W/F=100.

a) Alquilación con metanol

Relac. molar	X_t	X anisol	X alquil-bencenos	X o-cresol	X m+p cresoles	X xilenoles+trimetilfenoles
1/1	0,210	0,020	0,030	0,060	0,050	0,090
1/2	0,500	0,030	0,070	0,100	0,120	0,130
1/3	0,450	0,030	0,070	0,060	0,130	0,150
1/4	0,450	0,040	0,090	0,060	0,180	0,080
1/5	0,460	0,080	0,090	0,060	0,170	0,060
1/6	0,650	0,090	0,130	0,050	0,300	0,080

b) Alquilación con etanol

Relac. molar	X_t	X fenetol	X etil-fenetoles	X o-etil fenol	X m+p-etil-fenoles	X cresoles+xilenoles
1/1	0,040	0,014	0,020	0,004	0,004	-
1/2	0,080	0,020	0,010	0,010	0,020	0,020
1/3	0,050	0,020	0,010	0,010	<0,001	0,010
1/4	0,050	0,020	0,010	0,020	0,001	-
1/5	0,180	0,020	0,010	0,040	0,090	0,020
1/6	0,170	0,020	0,010	0,030	0,070	0,030

c) Alquilación con n-butanol

Relac. molar	X_t	X butilfeniléter	X o-butil-fenol	X m+p-butil-fenoles	X alquilfenoles inferiores
1/1	0,040	<0,001	0,001	0,004	0,035
1/2	0,025	0,001	0,002	0,002	0,021
1/3	0,056	0,001	0,008	0,003	0,045
1/4	0,090	0,001	0,013	0,004	0,068
1/5	0,092	0,001	0,001	0,004	0,075
1/6	0,095	0,001	0,002	0,011	0,056

(Cont.)

Tabla III.3. (cont.).-

d) Alquilación con isopropanol

Relac. molar	X _t	X isopropil- feniléter	X metilbenzo- furanos	X o-isopro- pilferol	X m+p-isopro- pilfenoles
1/1	0,030	<0,001	<0,001	-	-
1/2	0,012	0,002	0,005	0,005	-
1/3	0,030	<0,001	-	0,020	0,010
1/4	0,010	<0,001	-	0,010	<0,001
1/5	0,060	<0,001	-	0,030	0,030
1/6	0,030	<0,001	-	0,020	0,010

e) Alquilación con terbutanol

Relac. molar	X _t	X terbutil- feniléter	X metilbenzo- furanos (*)	X o-terbutil- fenol	X m+p-terbu- tilfenoles
1/1	0,002	0,002	-	-	-
1/2	0,005	0,003	0,001	0,001	-
1/3	no hay reacción				
1/4	" "	"			
1/5	" "	"			
1/6	" "	"			

(*) metil y dimetilbenzofuranos

de este alcohol frente al fenol hace disminuir la relación de isómeros o-/m- + p-. Es decir, la formación de m- y p-cresoles es mayor que la del compuesto orto, lo cual sugiere el incremento de la C-alquilación directa a m- y p-. Se favorece, asimismo, la polialquilación con pérdida del OH fenólico, llegándose incluso a obtener hexametilbenceno a partir de razones molares de 1/4. La conversión a anisol también aumenta, aunque no ocurre así con el proceso de su transposición a o-cresol, ya que la conversión en éste permanece prácticamente constante. Dicha transposición dependerá más de la temperatura y del tiempo espacial que de la cantidad de agente alquilante presente en el medio de reacción.

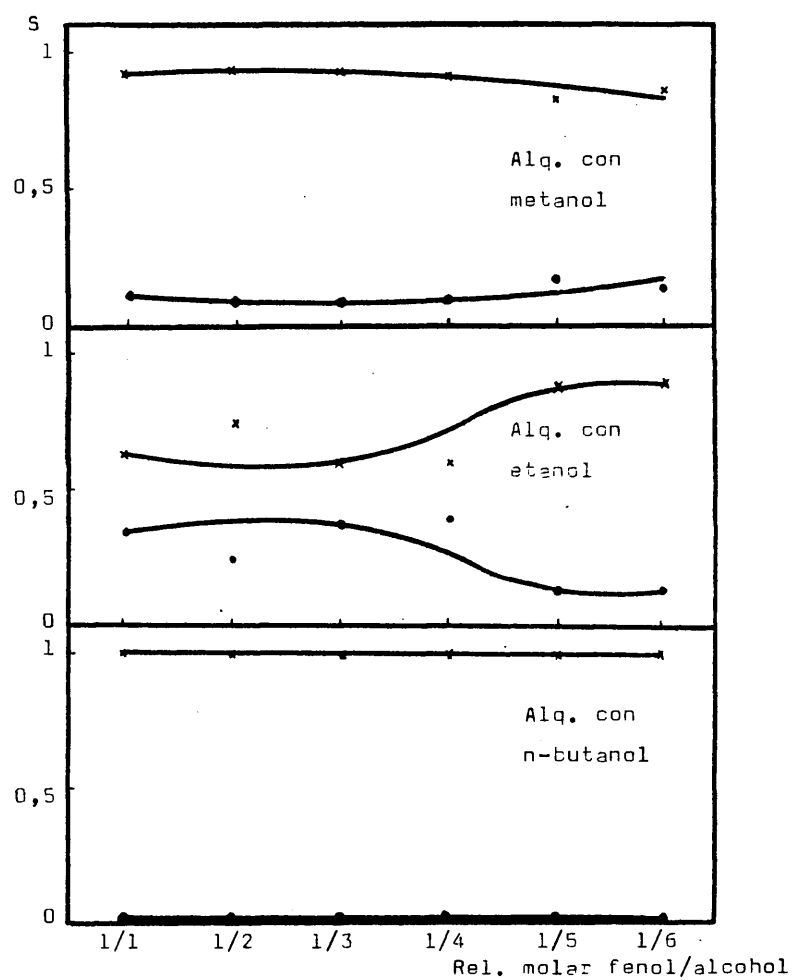


Fig. III.6.- Selectividades en alquilfenil-éter (•) y en productos C-alquilados (*) frente a la relación molar fenol/alcohol, a $T=450^{\circ}\text{C}$ y $W/F=100$.

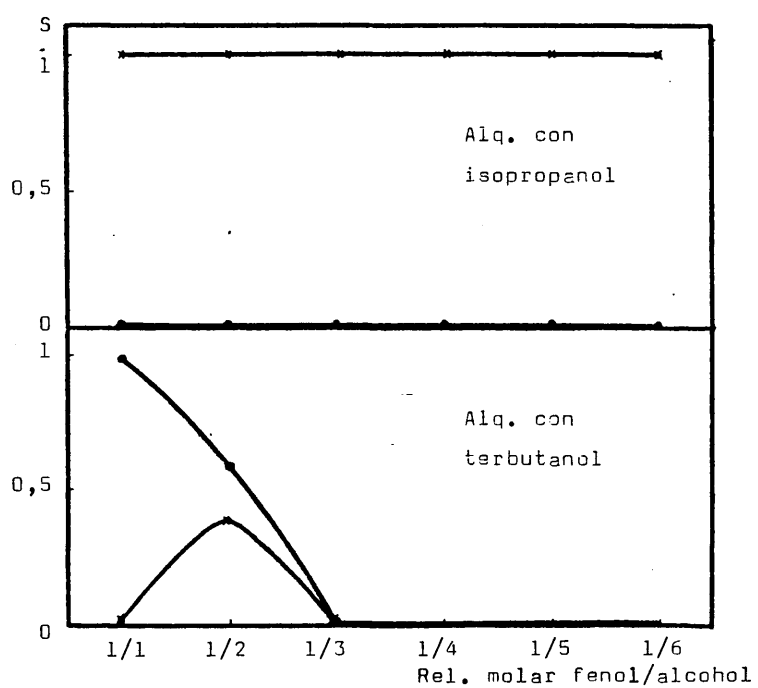
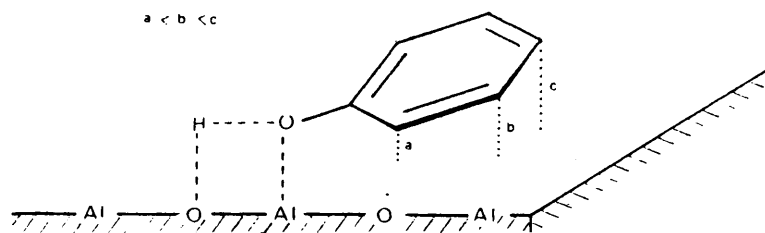


Fig. III.7.- Selectividades en alquilfenil-éter (•) y en productos C-alquilados (*) frente a la relación molar fenol/alcohol, a $T=450^{\circ}\text{C}$ y $W/F=100$.

A la vista de todos estos resultados obtenidos en la alquilación de fenol con alcoholes, así como de los conseguidos en los ensayos de transposición de alquilfeniléteres e isomerización de o-alquilfenoles -que serán discutidos más adelante-, podemos hacer una serie de consideraciones.

Prácticamente, en todos los casos se ha producido una O-alquilación, pero además ha tenido lugar una C-alquilación, tal como habíamos supuesto. La coexistencia de ambos procesos está fundamentada en los estudios por espectroscopía IR, realizados por Tanabe y col.(45), del fenol adsorbido sobre un catalizador $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, de acidez y estructura muy semejantes al estudiado por nosotros. Según estos autores, el fenol estaría adsorbido como fenolato y el plano del anillo aromático estaría dispuesto casi paralelamente a la superficie del catalizador, ya que al ser éste de características muy ácidas, sus centros activos interaccionan con la nube π del anillo, conforme muestra la figura siguiente:



Con esta disposición, se favorecerá tanto la O-alquilación como la C-alquilación a o-, m- y p-, dada la proximidad de todos los carbonos aromáticos a la superficie del catalizador.

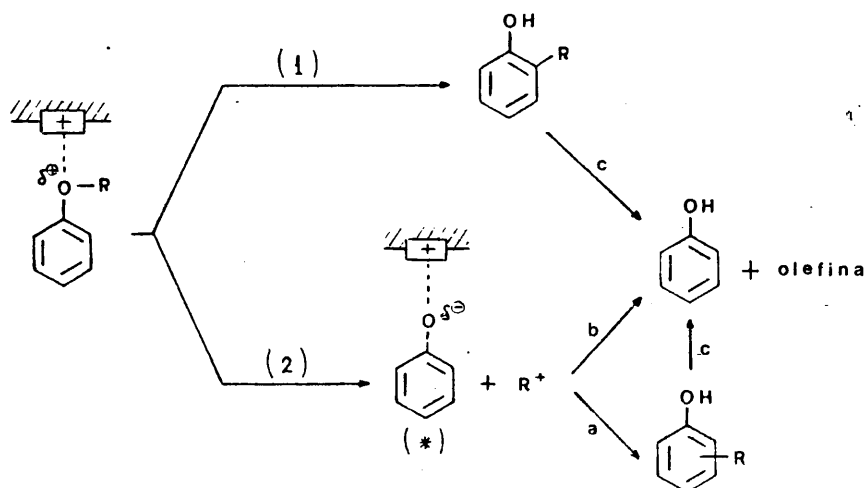
Por otra parte, con esta disposición puede tener lugar la transposición del alquilfeniléter según demuestran las experiencias realizadas por nosotros. Sin embargo, no todo el o-alquilfenol producido proviene de dicha transposición, ya que ésta se verifica con bajos rendimientos. Asimismo, los m- y p-alquilfenoles tendrán su origen, casi en su totalidad, en una C-alquilación directa puesto que la isomerización se produce también en muy pequeña extensión.

III.2. REACCIONES DE TRANSPOSICION DE ALQUILFENIL- ETERES

Con los alquilfeniléteres correspondientes a los alcoholes empleados como agentes alquilantes - anisol, fenetol, isopropil, n-butil y terbutiléteres - se han realizado dos secuencias de reacción a temperatura o a tiempo espacial fijos (cuyos valores son 450°C y 100, respectivamente). En las condiciones experimentales empleadas, análogas a las de las reacciones de alquilación, todos los alquilfeniléteres se transponen a los alquilfenoles, aunque en muy baja proporción (tablas III.4 y III.5). Aparecen también en algunos casos productos de fragmentación de estos últimos, así como productos de polialquilación (xilenoles y polialquibencenos en la transposición del anisol, o etilfenetoles en la del fenetol).

Es interesante la formación también aquí de metil benzofuranos en el caso del isopropilfeniléter, que tendría lugar como ya dijimos según la reacción de Hansch (196), a partir del o-isopropilfenol originado previamente por transposición.

Este proceso de transposición de alquilfeniléteres podría ocurrir por una vía intramolecular (camino 1) o por una vía intermolecular (camino 2 a) según se muestra en el siguiente esquema:



El producto que se origina mayoritariamente es el fenol. Según los datos bibliográficos (11, 26, 36, 117, 118 y 119), para muchos investigadores este hecho es indicativo de que el mecanismo de la transposición es intermolecular: el feniléter adsorbido en la superficie del catalizador sufriría una heterólisis, y el carbocatión R^\oplus bien se recombinaría con la especie adsorbida (*) originándose el alquilfenol (camino 2a); o bien evolucionaría a la olefina correspondiente formándose fenol a partir de la especie (*).

Sin embargo, pensamos que la aparición de fenol no puede tomarse como demostración concluyente de la vía intermolecular, puesto que podría haberse formado a partir de los propios alquilfenoles procedentes de la reacción de transposición -ya sea ésta intra o intermolecular- por una reacción secundaria de craqueo (camino c). Este último proceso, efectiva-

Tabla III.4.- Conversiones total (X_t) y parciales (X) obtenidas en las reacciones de transposición de alquilfenil-éteres frente a la temperatura, a $W/F=100$.

a) Transposición del anisol

T	X_t	X alquil- bencenos	X fenol	X o-cresol	X m+p cresoles	X xilenoles
300	0,052	0,005	0,037	0,005	0,005	-
350	0,102	-	0,070	0,020	0,006	0,006
400	0,270	-	0,170	0,060	0,030	0,010
450	0,500	0,011	0,304	0,065	0,054	0,066
500	0,480	-	0,290	0,100	0,060	0,030
550	0,920	0,030	0,530	0,150	0,130	0,060

b) Transposición del fenatol

T	X_t	X etilfe- netoles	X fenol	X o-etil- fenol	X m+p-etil- fenoles	X cresoles+ xilenoles
300	0,111	0,017	0,089	0,004	-	-
350	0,250	0,020	0,210	0,010	0,010	-
400	0,370	0,010	0,340	0,010	0,010	-
450	0,460	0,020	0,390	0,010	0,040	-
500	0,696	0,029	0,599	0,013	0,035	0,017
550	0,880	0,021	0,616	0,044	0,085	0,114

c) Transposición del n-butilfeniléter

T	X_t	X fenol	X o-butil- fenol	X m+p-butil- fenoles
300	0,378	0,363	0,007	0,008
350	0,486	0,478	0,004	0,004
400	0,573	0,569	0,002	0,002
450	0,536	0,533	0,001	0,002
500	0,580	0,578	0,001	0,001
550	0,796	0,796	-	-

(cont.)

Tabla III.4.(cont.).-

d) Transposición del isopropilfeniléter

T	X _t	X metilbenzo- furanos	X fenol	X o-isopropil- fenol	X m+p-isopropil- fenoles
300	0,754	-	0,651	0,076	0,027
350	0,779	-	0,653	0,090	0,036
400	0,780	-	0,688	0,073	0,019
450	0,787	-	0,750	0,027	0,010
500	0,994	0,046	0,809	0,020	0,019
550	0,858	0,028	0,910	0,012	0,006

e) Transposición del terbutilfeniléter

T	X _t	X fenol	X o-terbutil- fenol	X m+p-terbutil- fenoles
300	0,732	0,729	0,001	0,002
350	0,784	0,782	0,001	0,001
400	0,835	0,834	0,001	-
450	0,837	0,836	0,001	-

mente, tiene lugar en gran extensión, como queda demostrado en el estudio realizado en esta Memoria sobre la isomerización de alquilfenoles (apartado 3 de este capítulo).

Por todo esto, no puede descartarse la posibilidad de que ambos mecanismos coexistan en la transposición de los alquilfeniléteres estudiados por nosotros.

A la vista de los valores de la selectividad en fenol (figuras III.8 a III.11) resulta que la importancia de las reacciones conducentes a aquél (camino b y/o c) sigue pre-

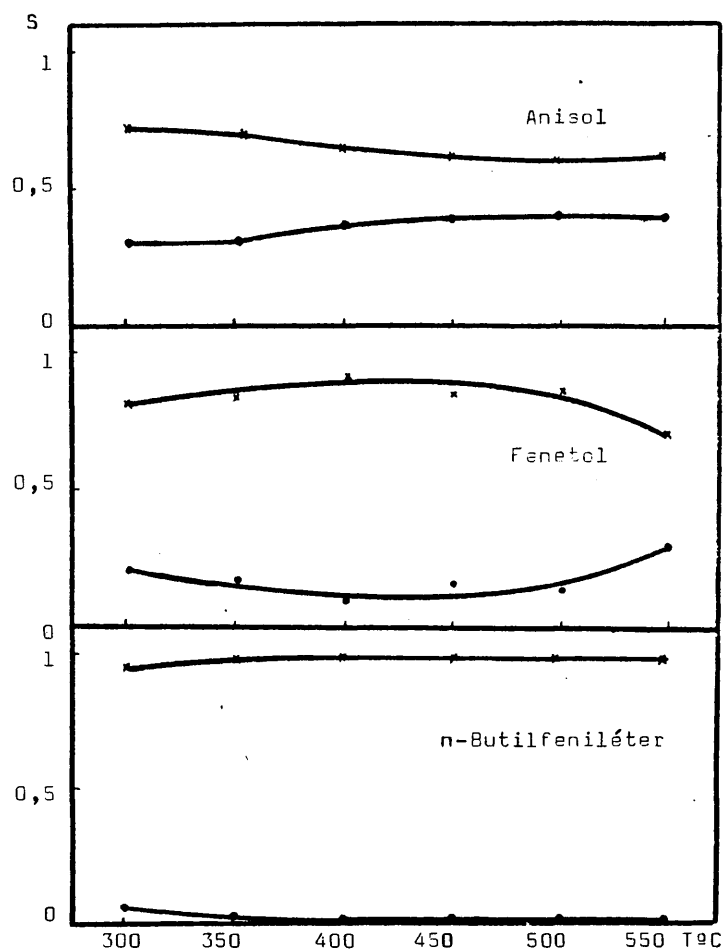


Fig. III.8.- Selectividades en fenol (x) y en productos de transposición (•) frente a la temperatura, a $W/F=100$.

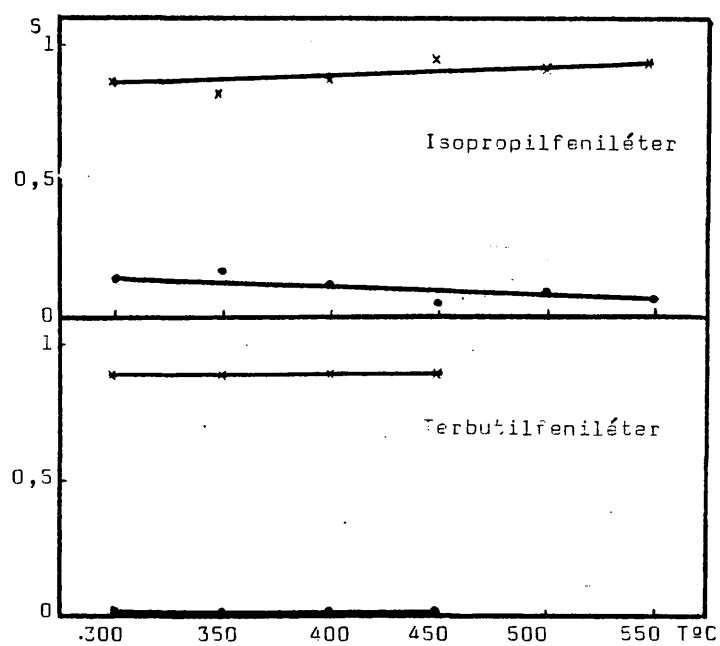


Fig.III.9.- Selectividades en fenol (x) y en productos de transposición (•) frente a la temperatura, a $W/F=100$.

Tabla III.5.- Conversiones total (X_t) y parciales (X) obtenidas en las reacciones de transposición de alquilfenil-éteres frente al tiempo espacial, a $T=450^\circ\text{C}$.

a) Transposición del anisol

W/F	X_t	X alquil- bencenos	X fenol	X o-cresol	X m+p cresoles	X xilenoles
0	0,014	-	0,011	0,003	-	-
20	0,390	-	0,230	0,090	0,040	0,030
50	0,445	0,005	0,267	0,078	0,047	0,048
100	0,500	0,011	0,304	0,065	0,054	0,066
140	0,470	-	0,300	0,070	0,050	0,060
180	0,520	-	0,320	0,110	0,060	0,030
200	0,780	0,010	0,450	0,140	0,090	0,090

b) Transposición del fenetol

W/F	X_t	X etilfe- netoles	X fenol	X o-til- fenol	X m+p-etil- fenoles	X cresoles+ xilenoles
0	0,060	0,020	0,040	-	-	-
20	0,234	0,007	0,199	0,010	0,010	0,008
60	0,440	0,010	0,363	0,019	0,026	0,022
100	0,460	0,020	0,390	0,010	0,040	-
140	0,520	0,040	0,430	0,010	0,020	0,020
180	0,772	0,006	0,650	0,021	0,037	0,058
200	0,840	0,030	0,720	0,020	0,050	0,020

c) Transposición del n-butilfeniléter

W/F	X_t	X fenol	X o-butil- fenol	X m+p-butil- fenol
0	0,221	0,221	-	-
20	0,503	0,500	0,002	0,001
60	0,519	0,515	0,002	0,002
100	0,536	0,533	0,001	0,001
140	0,835	0,833	0,001	0,001
180	0,747	0,742	0,002	0,003
200	0,800	0,799	0,003	<0,001

(Cont.)

Tabla III.5.(cont.).-

d) Transposición del isopropilfeniléter

W/F	X _t	X metilbenzo- furanos	X fenol	X o-isopropil- fenol	X m+p-isopropil- fenoles
0	0,194	0,004	0,162	0,022	0,006
20	0,639	-	0,495	0,107	0,037
60	0,807	-	0,749	0,045	0,013
100	0,787	-	0,750	0,027	0,010
140	0,976	0,057	0,911	0,008	0,001
180	0,997	0,028	0,933	0,006	0,010
200	0,988	0,009	0,950	0,014	0,015

e) Transposición del terbutilfeniléter

W/F	X _t	X fenol	X o-terbutil- fenol	X m+p-terbutil- fenoles
0	0,079	0,079	<0,001	-
20	0,834	0,834	<0,001	-
100	0,837	0,836	0,001	-
140	0,959	0,959	<0,001	-

cisamente el orden:

anisol < fenetol < isopropilfeniléter < n-butilfeniléter < terbutilfeniléter.

Es decir, aumenta con la magnitud y ramificación del resto alquilo; en definitiva, con la mayor estabilidad de los carbocationes que se originan, y que, posteriormente, evolucionarían a olefina.

También las figuras III.8 a III.11 se observa que, en cada ensayo, la selectividad en desalquilación es mayor que la de transposición, resultando su diferencia más acusada a ma-

, por tamaño del grupo alquilo.

Con respecto a la influencia de la temperatura, se observa que ésta hace aumentar siempre la conversión a fencl. Por el contrario, la temperatura solo favorece la formación de productos de transposición -en los que pueden incluirse tanto los alquifenoles como los productos de su craqueo, polialquilación o ciclación- en los términos inferiores de la serie, anisol y fenetol. Por ello, en estos dos éteres hay un aumento, aunque ligero, de la selectividad en transposición con la temperatura, mientras que con los éteres restantes, dicha selectividad disminuye. Esto sería consecuencia de la mayor evolución de los carbocationes a olefina con el aumento de la temperatura.

Así, con terbutilfeniléter a temperaturas superiores a 450°C no se producen terbutilfenoles. Sin embargo con el éter de igual número de carbonos pero de cadena lineal, n-butilfeniléter, se siguen formando productos de transposición a 500°C, aunque ya sea con muy bajos rendimientos.

El tiempo espacial no parece ejercer una influencia muy apreciable sobre las selectividades en ambos procesos (figuras III.10 y III.11), si bien en anisol y fenetol los tiempos espaciales elevados aumentan las conversiones. En las reacciones realizadas a W/F de 0, los resultados indican que no existe nunca transposición por vía térmica (solamente algo en el anisol e isopropilfeniléter).

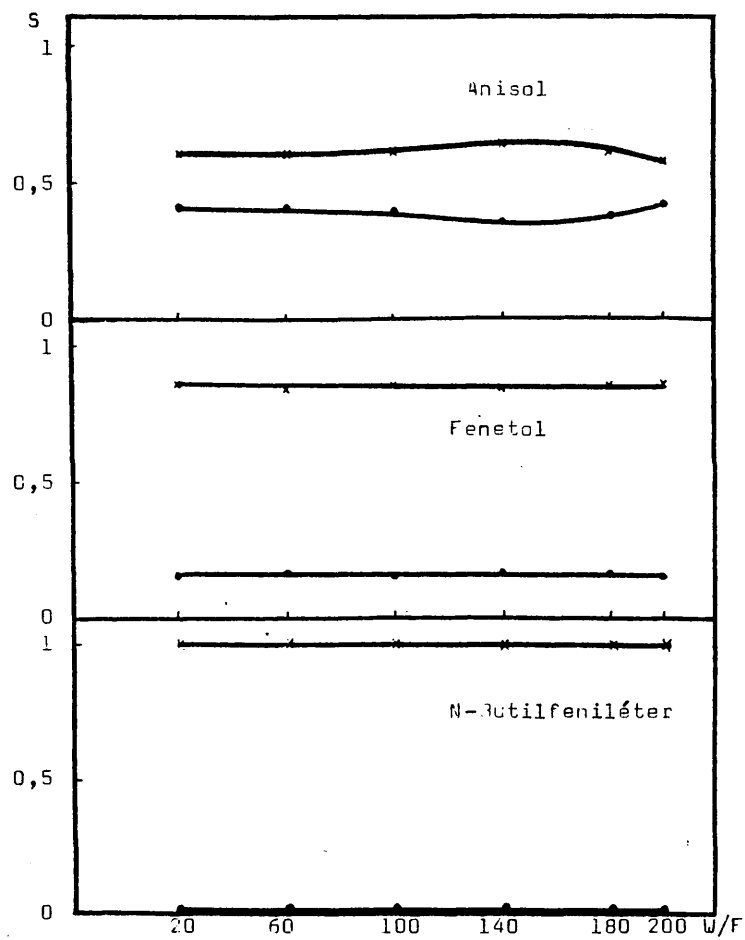


Fig. III.10.- Selectividades en fenol (*) y en productos de transposición (•) frente al tiempo espacial, a $t=450^{\circ}\text{C}$.

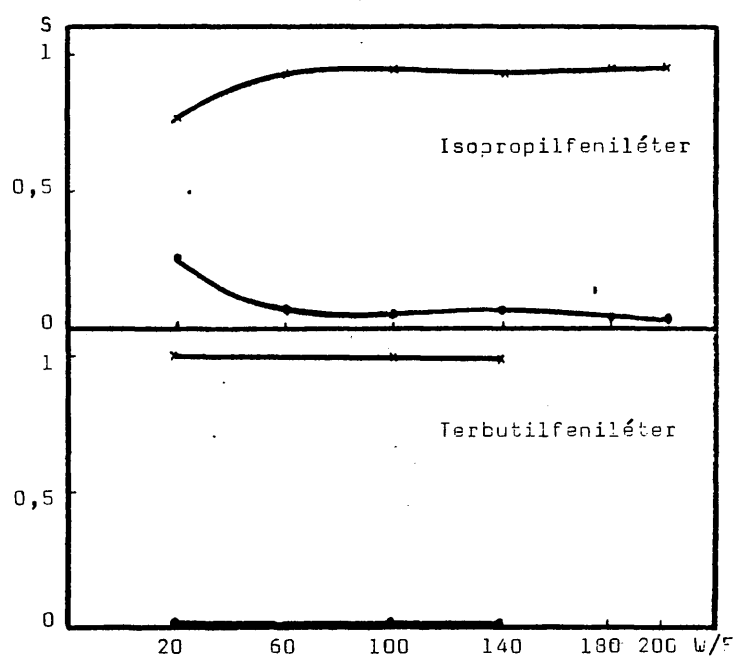


Fig. III.11.- Selectividades en fenol (*) y en productos de transposición (•) frente al tiempo espacial, a $T=450^{\circ}\text{C}$.

III.3. REACCIONES DE ISOMERIZACION DE o-ALQUIL- FENOLES

Las experiencias se han realizado con o-metil, o-etil, o-isopropil y o-terbutilfenoles en las mismas condiciones de reacción que en los casos anteriores, en dos secuencias, a temperatura o a tiempo espacial variables.

Los resultados obtenidos (tablas III.6 y III.7) muestran que la reacción prioritaria en todos los casos es la desalquilación a fenol, al igual que ocurría en la transposición de alquilfeniléteres, según acabamos de estudiar en el apartado anterior. Esta desalquilación a fenol se va haciendo más importante con la longitud y ramificación de la cadena alquílica, como puede observarse en las figuras III.12, III.13, III.14 y III.15, que representan las selectividades. Por el contrario, la reacción de isomerización de los o-alquilfenoles tiene lugar con bajos rendimientos.

Con o-cresol se forman, además, productos alquilados del mismo -xilenoles-, así como alquilbencenos. Con los restantes reactivos se originan alquilfenoles de menor magnitud molecular, que provendrían del craqueo de los alquilfenoles de partida o de los productos de su isomerización a meta y para. Con el o-isopropil y con el o-terbutilfenol vuelven a aparecer en estas reacciones los compuestos resultantes de su ciclodeshidrogenación (metilbenzofuranos).

Tabla III.6.- Conversiones total (X_t) y parciales (X) obtenidas en las reacciones de isomerización de o-alkilfenoles frente a la temperatura, a W/F=450°C.

a) Isomerización del o-cresol

T	X_t	alquilbencenos	fenol	m+p-cresoles	xilenoles
300	0,062	-	0,037	0,008	0,017
350	0,091	0,011	0,037	0,043	-
450	0,255	0,019	0,153	0,067	0,016
550	0,463	0,045	0,230	0,138	0,050

b) Isomerización del o-etilfenol

T	X_t	etilfenoles	fenol	m+p-etilfenoles	cresoles+xilenoles
300	0,547	-	0,421	0,126	-
350	0,603	-	0,471	0,059	0,073
450	0,720	0,238	0,364	0,054	0,064
550	0,825	0,498	0,284	0,025	0,020

c) Isomerización del o-isopropilfenol

T	X_t	metilbenzofuranos	fenol	m+p-isopropilfenoles	alquilfenoles inferiores
300	0,225	-	0,153	0,072	-
350	0,390	0,004	0,314	0,063	0,009
450	0,530	0,090	0,400	0,020	0,020
550	0,680	0,080	0,530	0,020	0,000

d) Isomerización del o-terbutilfenol

T	X_t	metilbenzofuranos (*)	fenol	m+p-terbutilfenoles	alquilfenoles inferiores
300	0,973	0,054	0,812	0,011	0,096
350	0,920	0,010	0,890	0,010	0,010
450	0,800	0,050	0,640	-	0,110
550	0,910	0,240	0,430	-	0,240

(*) metil y dimetilbenzofuranos

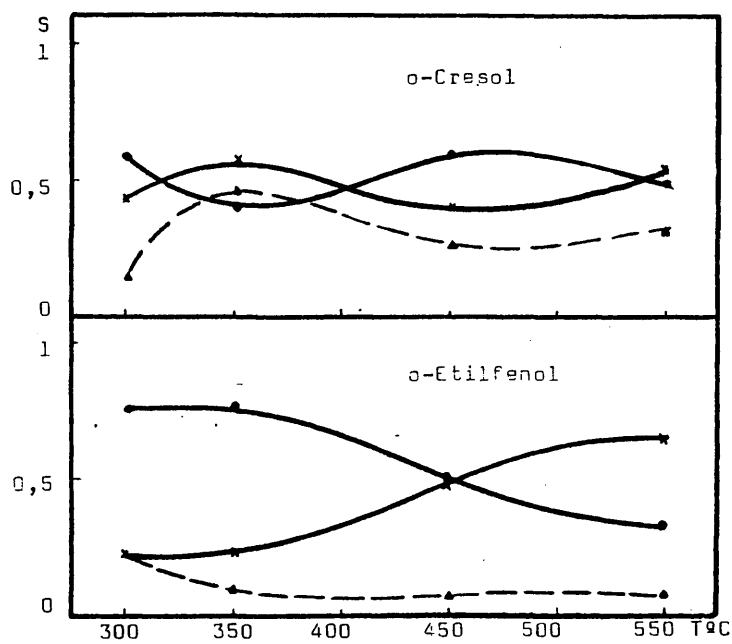


Fig. III.12.- Selectividades en los diferentes productos obtenidos en las reacciones de isomerización, frente a la temperatura a un $W/F=100$:

- (●) S_{fenol}
- (×) $S_{\text{m+p alquilfenoles y prod. secundarios}}$
- (▲) $S_{\text{m+p alquilfenoles}}$

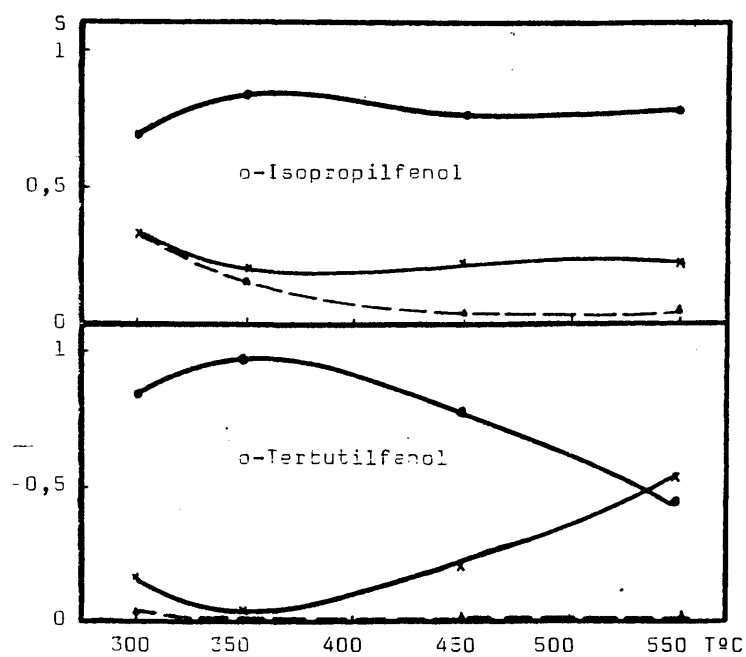


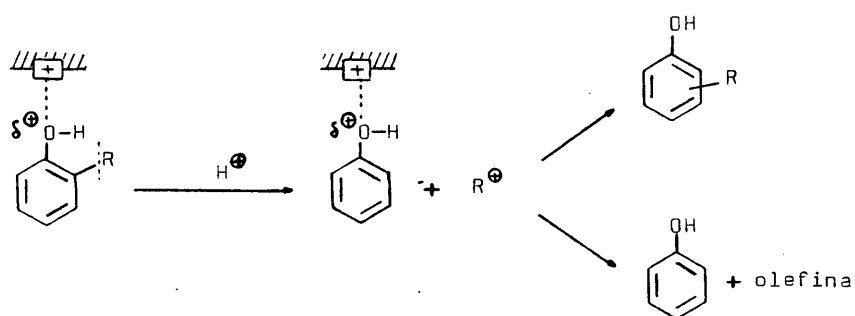
Fig. III.13.- Selectividades en los diferentes productos obtenidos en las reacciones de isomerización, frente a la temperatura a W/F=100:

- (●) S_{fenol}
- (*) S_{m+p} alkylphenols y prod. secundarios
- (▲) S_{m+p} alkylphenols

En la tabla III.6 aparecen las conversiones de los distintos productos de reacción en función de la temperatura. La isomerización a meta y para disminuye con ella, a excepción de la serie realizada con o-cresol. Por el contrario, la temperatura favorece, en general, la formación de productos de polialquilación, de craqueo a alquilfenoles inferiores o de ciclodeshidrogenación, como demuestra también el estudio de las selectividades (figuras III.12 y III.13).

Las reacciones de craqueo, sobre todo la desalquilación a fenol, aumentan con el tiempo espacial (tabla III.7). Sin embargo, la influencia del W/F sobre el proceso de isomerización es menos regular (figuras III.14 y III.15). Las reacciones realizadas en ausencia de catalizador ($W/F=0$) muestran que la isomerización por vía térmica se produce, con bajos rendimientos, solamente en el o-etil y en el o-isopropilfenol.

A la vista de todos estos resultados puede concluirse que la isomerización, que se da en muy poca extensión, parece transcurrir, en gran parte, a través de un mecanismo intermolecular. La formación de fenol en todos los ensayos es una prueba en favor de este mecanismo, ya que este compuesto se originaría al perderse el sustituyente alquilo, bien como "pseudocatión" adsorbido sobre la superficie del catalizador, bien como catión neto. Este carbocatión podría atacar al núcleo aromático o evolucionar directamente a olefina. Cuanto más estable fuese el carbocatión más sufriría esta última transformación, como sucede en el caso del terbutilo, ya que con o-terbutilfenol a partir de 450°C no aparecen productos de isomerización. Estos procesos quedan representados en el siguiente esquema:



Asimismo, la aparición de xilenoles en las reacciones realizadas con o-cresol indica que durante la isomerización se forman cationes metilo, los cuales al atacar a las moléculas de cresoles originarían dichos compuestos:

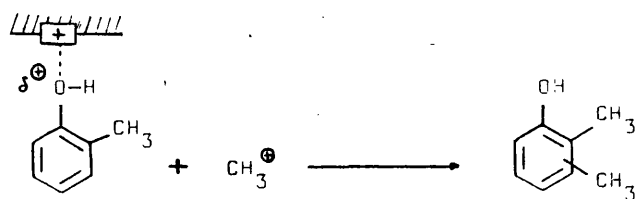


Tabla III.7.- Conversiones total (X_t) y parciales (X) obtenidas en las reacciones de isomerización de o-alkilfenoles frente al tiempo espacial, a $T=450^\circ\text{C}$.

a) Isomerización del o-cresol

W/F	X_t	alquilbencenos	fenol	m+p-cresoles	xilenoles
0	0,021	0,003	0,012	-	-
60	0,140	-	0,100	0,040	-
100	0,255	0,019	0,153	0,067	0,016
140	0,326	0,020	0,247	0,045	0,014
200	0,200	0,010	0,140	0,030	0,020

b) Isomerización del o-etilfenol

W/F	X_t	etilfenoles	fenol	m+p-etilfenoles	cresoles + xilenoles
0	0,331	0,175	0,043	0,051	0,062
60	0,590	0,270	0,210	0,050	0,050
100	0,720	0,239	0,364	0,054	0,064
140	0,865	0,185	0,495	0,072	0,113
200	0,850	0,120	0,540	0,120	0,090

c) Isomerización del o-isopropilfenol

W/F	X_t	metilbenzo-furanos	fenol	m+p-isopropil-fenoles	alquilfenoles inferiores
0	0,107	0,075	0,019	0,004	0,009
60	0,490	0,090	0,390	0,010	0,010
100	0,530	0,092	0,400	0,020	0,020
140	0,930	0,030	0,810	0,020	0,070
200	0,860	0,250	0,560	0,010	0,040

d) Isomerización del o-terbutilfenol

W/F	X_t	metilbenzo-furanos (*)	fenol	m+p-terbutil-fenoles	alquilfenoles inferiores
0	0,540	0,090	0,180	-	0,270
60	0,820	0,080	0,630	-	0,110
100	0,800	0,050	0,640	-	0,110
140	0,990	0,030	0,890	-	0,070
200	0,960	0,030	0,900	-	0,030

(*) metil y dimetilbenzofuranos

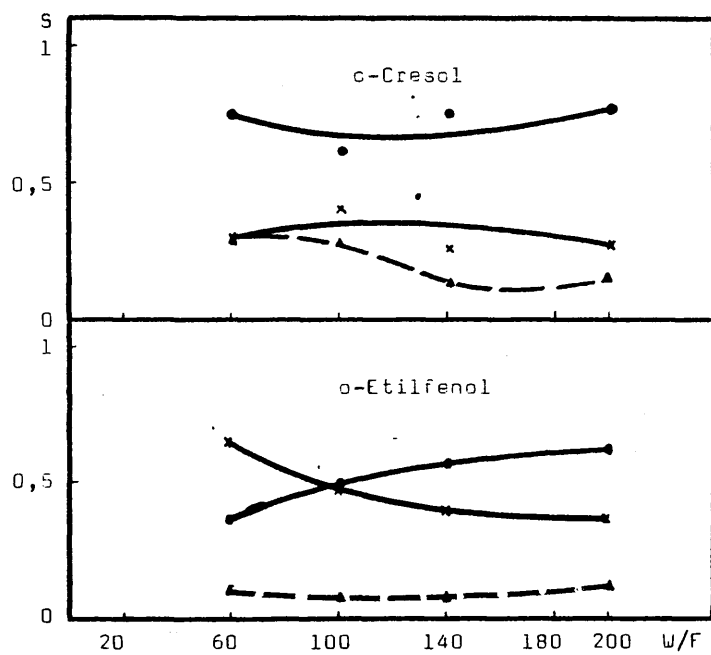


Fig. III.14.- Selectividades en los diferentes productos obtenidos en las reacciones de isomerización, frente al tiempo espacial a $T=450^{\circ}\text{C}$:

- (•) S_{fenol}
- (x) $S_{\text{m+p alkylfenoles y prod. secundarios}}$
- (Δ) $S_{\text{m+p alkylfenoles}}$

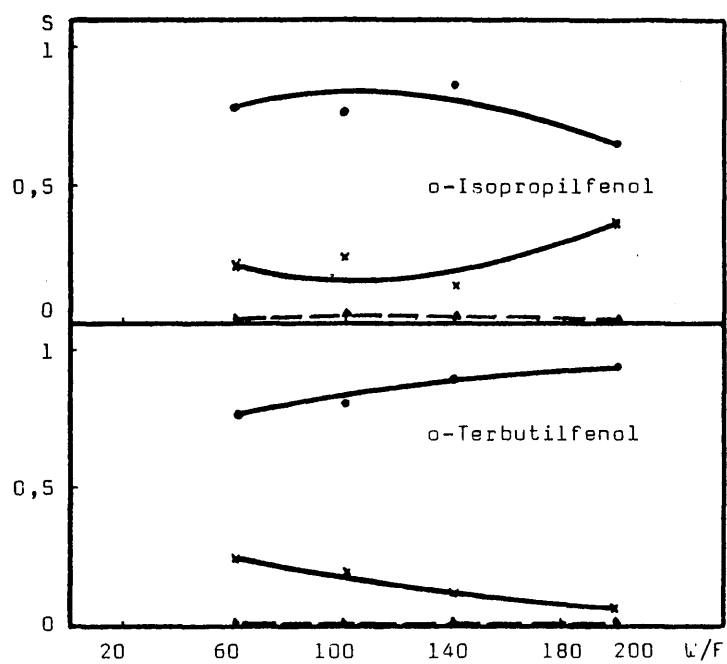


Fig. III.15.- Selectividades en los diferentes productos obtenidos en las reacciones de isomerización, frente al tiempo espacial a $T=450^{\circ}\text{C}$:

- (•) S_{fenol}
- (*) $S_{\text{m+p alquilfenoles y prod. secundarios}}$
- (▲) $S_{\text{m+p alquilfenoles}}$

III.4. REACCIONES DE ALQUILACION DE FENOL CON ETERES

Como agentes alquilantes se han utilizado los éteres correspondientes a los alcoholes de las anteriores reacciones de alquilación: dietílico, di-n-butílico, diisopropílico y diterbutílico. De esta forma se pretende analizar la capacidad alquilante de estos éteres, que podrían producirse en los mismos ensayos de alquilación con el alcohol al deshidratarse intermolecularmente parte de éste. Con este objeto las condiciones experimentales elegidas con los éteres son las mismas que se han utilizado en el caso de emplear los correspondientes alcoholes como agentes alquilantes.

Con éter dimetílico no se ha efectuado ningún ensayo, pues al ser muy volátil se necesitarían altas presiones para que actuase como alquilante, de forma semejante a lo que sucede con las olefinas de estos alcoholes. Con el éter diterbutílico se indican solamente los resultados obtenidos en la serie realizada variando la temperatura, ya que en los restantes casos no hubo alquilación alguna. Ello puede atribuirse a la gran inestabilidad del éter -consecuencia del impedimento estérico de los dos grupos terbutilo-, el cual se descompondría antes de atacar al fenol.

En las tablas III.8, III.9 y III.10 se observa que también con estos éteres tiene lugar la alquilación del fenol,

conduciendo a los mismos productos que cuando se emplean los alcoholes. Sin embargo, las conversiones totales son mayores, disminuyendo del éter dietílico al dterbutílico, orden que resulta análogo al de la alquilación con alcoholes. Este hecho nos muestra, de nuevo, que el poder alquilante disminuye con el tamaño y la ramificación de los radicales alifáticos. Con respecto a los productos de craqueo o de polialquilación, también se pueden hacer las mismas consideraciones que con los alcoholes, así como con los metilbenzofuranos, que vuelven a aparecer en las reacciones efectuadas con éter diisopropílico.

III.4.1. Influencia de la temperatura

Las conversiones totales (tabla III.2) adquieren un valor máximo a 450-500°C en las reacciones con éteres de cadena lineal, y a 400°C con los de cadena ramificada. Se observa, pues, que es necesaria una mayor temperatura respecto a cuando se utilizan alcoholes para lograr un máximo de conversión.

Es interesante el hecho de que el éter dterbutílico sólo ataque al fenol en su centro nucleófilo n -par de electrones no enlazantes del oxígeno- originando así el terbutilfeniléter, producto de O-alquilación, no formándose ningún compuesto C-alquilado. Sin embargo, en los restantes éteres sí que aparecen productos de C-alquilación, y la relación alquilfeniléter/productos C-alquilados es siempre menor que la unidad, resultando especialmente baja en el caso del éter dietílico. Todo ello indica que también en la alquilación con éteres se da la vía de O-alquilación, y que la transposición del alquilfeniléter originado tiene lugar en gran parte, por un mecanismo intermolecular, como ya fué apuntado en el apartado de alquila-

Tabla III. 8.- Conversiones total (X_t) y parciales (X), obtenidas a diferentes temperaturas en la alquilación de fenol con éteres, a $W/F=100$ y relac. molar fenol/éter=1/2.

a) Alquilación con éter dietílico

T	X_t	X fenetol	X etilfene- toles	X o-etil fenol	X m+p-etil- fenoles	X cresoles- xilencles
300	0,100	0,010	-	0,010	0,020	0,060
350	0,130	0,020	-	0,020	0,020	0,070
400	0,190	0,010	-	0,030	0,070	0,080
450	0,246	0,014	-	0,027	0,082	0,123
500	0,130	0,010	0,040	0,040	0,010	0,030
550	0,103	0,003	0,033	0,007	0,007	0,054

b) Alquilación con éter diisopropílico

T	X_t	X isopropil- feniléter	X metilbenzo- furanos	X o-isopropil- fenol	X m+p-isopro- pilfenoles
300	0,079	0,013	-	0,036	0,030
350	0,080	0,007	-	0,047	0,026
400	0,098	0,001	-	0,053	0,042
450	0,040	0,001	0,004	0,021	0,014
500	0,010	0,002	0,003	0,005	-
550	0,010	0,002	0,004	0,004	-

c) Alquilación con éter di-n-butílico

T	X_t	X butilfe- niléter	X o-butilfenol	X m+p-butilfenoles
300	0,028	0,023	0,003	0,003
350	0,030	0,010	0,001	0,003
400	0,120	0,010	-	0,010
450	0,210	0,004	-	0,004
500	0,211	0,028	-	0,002
550	0,146	0,004	-	-

d) Alquilación con éter diterbutílico

T	X_t	X terbutilfeniléter
400	0,090	0,090
450	0,070	0,070
500	0,050	0,050

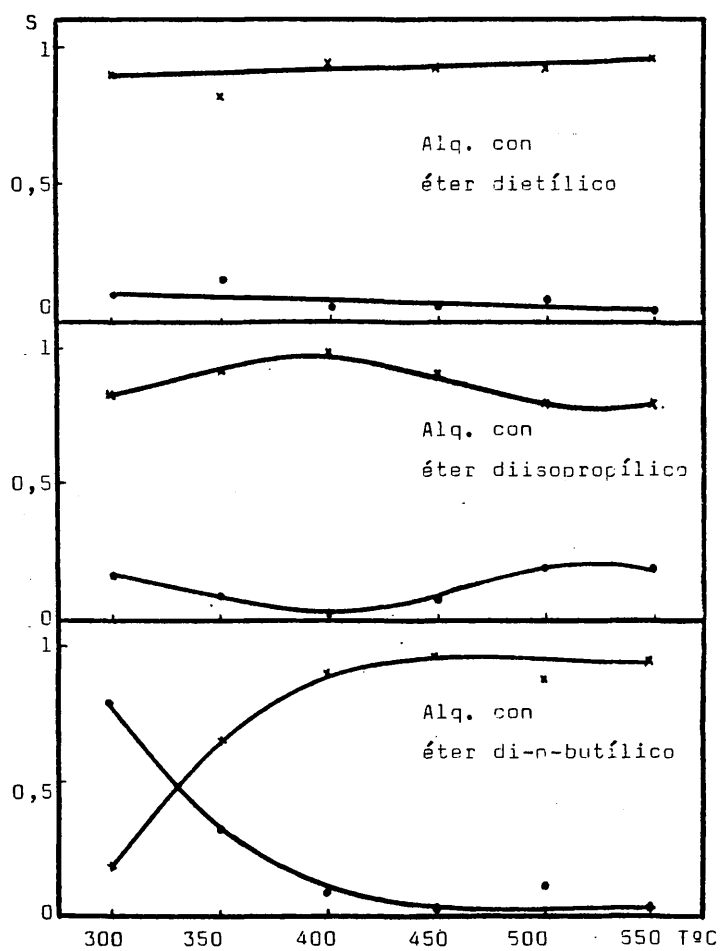


Fig. III.16.- Selectividades en alquilfenil-éter (•) y en productos C-alquilados (x) frente a la temperatura, a W/F=100 y relación molar fenol/éter=1/2.

ción con alcoholes. En el caso del éter dierbutílico, al evolucionar el carbocatión exclusivamente a olefina, no se formarán productos de C-alquilación, mientras que en los restantes éteres sí aparecen por ser la tendencia a formar olefina menos importante.

También por esta razón la relación alquilfeniléter/productos C-alquilados suele disminuir con la temperatura en las alquilaciones con éter dietílico y di-n-butílico. Sin embargo no sucede así con el isopropílico.

Estas consideraciones se aprecian fácilmente estudiando la variación de selectividades en los productos de C-alquilación y de C-alquilación con la temperatura (figura III.16)

III.4.2. Influencia del tiempo espacial

En la tabla III.9 se aprecia que la variación del W/F no suele afectar muy sensiblemente a la conversión total alcanzada ni a la relación alquilfeniléter/productos C-alquilados. En la figura III.17 puede observarse como las selectividades en el feniléter o en los distintos productos C-alquilados prácticamente no varían con el tiempo espacial.

Las relaciones o-/m-+p-, por el contrario, sí se alteran, disminuyendo a tiempos espaciales elevados. Al parecer, la presencia de más catalizador favorece la isomerización a meta y para.

En ningún caso ha habido alquilación por vía térmica.

Tabla III. 9.- Conversiones total (X_t) y parciales (X) obtenidas a diferentes tiempos espaciales en la alquilación de fenol con éteres, a $T=450^{\circ}\text{C}$ y relac. molar fenol/éter=1/2.

a) Alquilación con éter dietílico

W/F	X_t	X fenetol	X o-etil- fenol	X m+p-etil- fenol	X cresoles xilenoles
20	0,090	0,010	0,020	0,020	0,040
50	0,110	0,010	0,020	0,020	0,060
100	0,246	0,014	0,027	0,082	0,123
140	0,190	0,020	0,020	0,030	0,110
180	0,370	0,020	0,050	0,080	0,200
200	0,210	0,014	0,028	0,042	0,112

b) Alquilación con éter diisopropílico

W/F	X_t	X isopropil- feniléter	X metilbenzo- furanos	X o-isopropil- fenol	X m+p-isopropil- fenoles
20	0,038	-	-	0,046	0,042
50	0,041	-	-	0,022	0,019
100	0,039	0,003	0,008	0,016	0,012
140	0,064	0,013	0,037	0,016	0,004
180	0,072	0,013	0,023	0,017	0,019
200	0,073	0,011	0,014	0,022	0,026

c) Alquilación con éter di-n-butílico

W/F	X_t	X terbutilfe- niléter	X o-butyl- fenol	X m+p-butyl- fenoles	X alquilfenoles inferiores
20	0,327	0,003	-	-	0,324
60	0,173	0,001	-	-	0,172
100	0,210	0,004	-	0,004	0,202
140	0,244	0,007	0,002	0,007	0,228
180	0,269	0,003	0,001	0,006	0,259
200	0,300	0,007	0,001	0,004	0,288

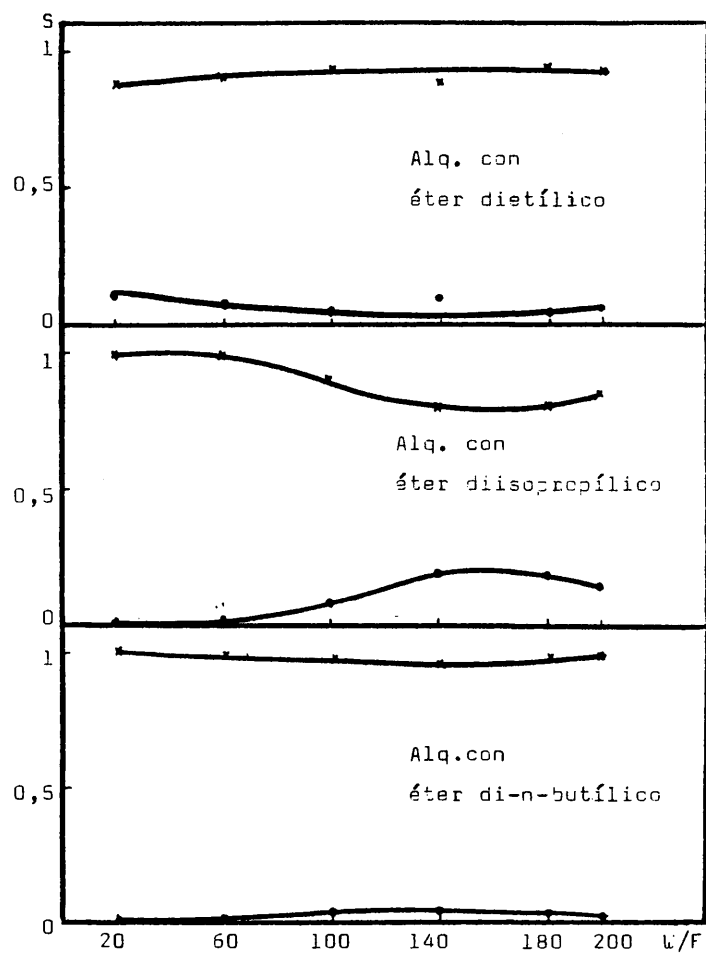


Fig. III.17.- Selectividades en alquilfenil-éter (•) y en productos de C-alkilación (*) frente al tiempo espacial, a $T=450^{\circ}\text{C}$ y relación molar fenol/éter=1/2.

III.4.3. Influencia de la relación molar fenol/éter

Las relaciones molares fenol/éter con las que se alcanzan mejores conversiones totales son 1/2 ó 1/3 (tabla III.10)

Se aprecia que la relación o-/m-+p- es casi siempre mayor que la unidad, lo cual indica que no se favorece la C-alquilación directa a meta y para aunque haya en el medio de reacción un gran exceso de agente alquilante.

Hay que señalar que con el éter di-n-butílico, cuando la relación molar es inferior a 1/4, no se produce ningún tipo de alquilación (tabla III.10.c).

En general, la proporción de productos O-alquilados/C-alquilados, varían muy poco con la relación molar fenol/éter, conforme muestran las curvas de selectividades de la figura III.18.

Tabla III.10.- Conversiones total (X_t) y parciales (X) obtenidas a diferentes relaciones molares fenol/éter, en la alquilación de fenol con éteres, a $T=450^{\circ}\text{C}$ y $W/F=100$.

a) Alquilación con éter dietílico

Relac. molar	X_t	X fenetol	X etilfena- toles	X o-etil- fenol	X m+p-etil- fenoles	X cresoles xilenoles
1/1	0,070	0,012	0,007	0,007	0,007	0,037
1/2	0,246	0,014	-	0,027	0,082	0,123
1/3	0,141	0,011	-	0,023	0,023	0,084
1/4	0,067	0,008	-	0,008	0,004	0,048
1/5	0,080	0,010	0,010	0,010	0,010	0,040
1/6	0,190	0,030	0,020	0,030	0,030	0,060

b) Alquilación con éter diisopropílico

Relac. molar	X_t	X isopropil- feniléter	X metilbenzo- furanos	X o-isopropil- fenol	X m+p-isopro- polfenoles
1/1	0,009	0,002	0,003	0,004	<0,001
1/2	0,039	0,003	0,003	0,016	0,012
1/3	0,010	0,002	0,002	0,002	0,004
1/4	0,011	0,002	0,004	0,005	<0,001
1/5	0,019	0,002	0,004	0,009	0,005
1/6	0,028	0,002	0,004	0,012	0,010

c) Alquilación con éter di-n-butílico

Relac. molar	X_t	X butilfenil- éter	X o-butil- fenol	X m+p-butil- fenoles	X alquilfenoles inferiores
1/1	0,082	<0,001	-	0,002	0,080
1/2	0,210	0,004	-	0,004	0,202
1/3	0,286	<0,001	-	-	0,286
1/4	0,099	<0,001	-	-	0,099
1/5	no hay reacción				
1/6	" "	"			

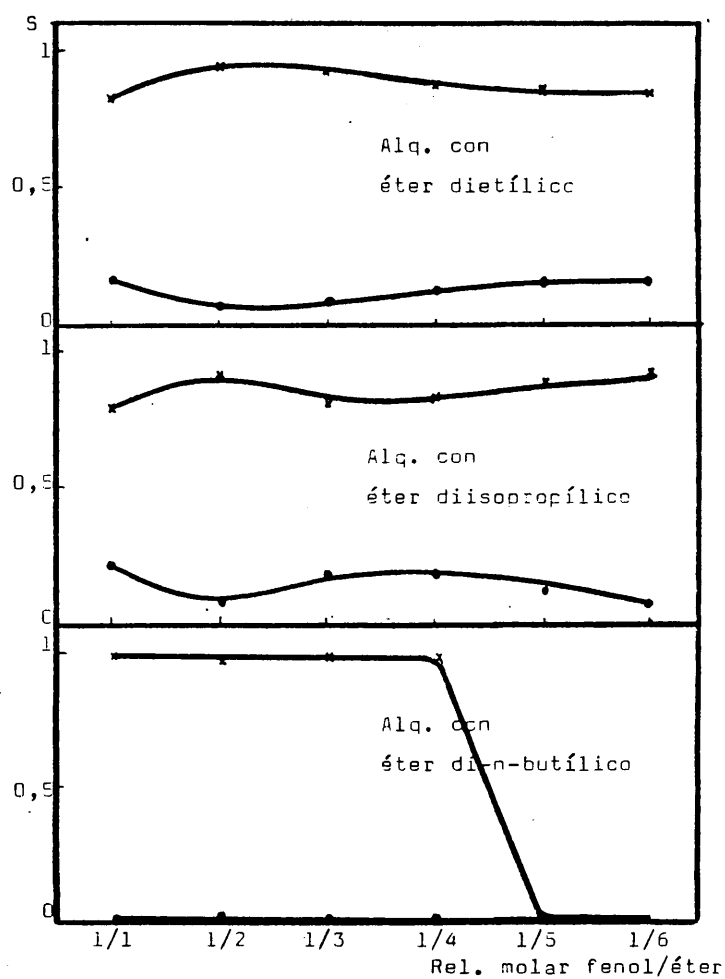


Fig. III.13.- Selectividades en alquilfenil-éter(•) y en productos C-alquilados(*) frente a la relación molar fenol/éter, a $T=450^{\circ}\text{C}$ y $W/F=100$.

III.S. REACCIONES CON EL CATALIZADOR F10 (ortofosfato de aluminio sintetizado en presencia de ácido oxálico).

Este catalizador ha sido sintetizado en presencia de un 10% (en moles) de ácido oxálico, con lo cual la superficie específica, el volumen acumulado de poros y la acidez total se incrementan en un 12,8 , 20,4 y 73,2 %, respectivamente, en relación con el mismo ortofosfato sintetizado sin ácido oxálico(F).

El catalizador F10 presenta características físico-químicas diferentes a las del CF41: excepto la basicidad total, que es un 76% más baja, todas las restantes son superiores.

Por ello, se han realizado secuencias de experiencias de los tres tipos estudiados con el CF41 -alquilación de fenol con un alcohol, transposición del feniléter e isomerización del o-alquilfenol- eligiendo la serie metílica. De esta forma, se podrá analizar la influencia de dichas características de los catalizadores sólidos sobre los procesos de Friedel y Crafts.

Antes de comentar cada uno de los tres tipos de reacciones hay que destacar que los productos obtenidos con este nuevo catalizador son los mismos, si bien los rendimientos suelen ser menores a los alcanzados con el ortofosfato de aluminio-alúmina en idénticas condiciones. Las conversiones aparecen en las tablas III.11 a III.13 y las curvas de selectividades en las figuras III.19, III.20 y III.21.

III.5.1. Reacciones de alquilación de fenol con metanol

Los resultados aparecen expuestos en la tabla III.11 y en la figura III.19. Si los comparamos con los obtenidos con el catalizador CF41 -tablas III.1.a, III.2.a y III.3.a- se observa cómo las conversiones totales con el catalizador F10 son mucho menores.

Con ambos catalizadores coinciden las temperaturas óptimas de reacción -450°C-, así como, en general, la influencia del tiempo espacial y de la relación molar fenol/metanol.

Es importante el hecho de que con el catalizador F10 la relación $o/\pi+p$ es siempre bastante superior a la unidad mientras que con el CF41 generalmente sucede lo contrario. Esto nos indica que con el F10 la C-alquilación directa a meta y a para y la isomerización del o-alkilfenol formado a dichas posiciones, se da en menor extensión.

También con este catalizador la transposición del alkilfeniléter está menos favorecida, ya que con él se llegan a relaciones alkilfeniléter/productos C-alkilados superiores.

Estos hechos vendrán confirmados por los resultados en las reacciones de transposición e isomerización expuestos en los dos apartados correspondientes.

Tabla III.11.- Conversiones total (X_t) y parciales (X) obtenidas en la alquilación de fenol con metanol, con el catalizador F10.

a) Variación con la temperatura

T	X_t	X anisol	X alquil- bencenos	X o-cresol	X m+p cresoles	X xilencles
300	0,062	0,011	-	0,045	0,006	-
350	0,102	0,030	-	0,054	0,018	-
400	0,102	0,038	-	0,061	0,003	-
450	0,274	0,038	0,017	0,100	0,054	0,066
500	0,230	0,037	0,010	0,108	0,042	0,033
550	0,226	0,026	0,005	0,112	0,059	0,024

b) Variación con el tiempo espacial

W/F	X_t	X anisol	X alquil- bencenos	X o-cresol	X m+p cresoles	X xilencles
20	0,107	0,035	-	0,050	0,010	0,002
60	0,120	0,030	-	0,070	0,015	0,005
100	0,274	0,038	0,017	0,100	0,054	0,066
140	0,461	0,055	0,021	0,184	0,092	0,109
180	0,367	0,053	0,024	0,145	0,075	0,070
200	0,370	0,030	0,020	0,140	0,080	0,010

c) Variación con la relación molar fenol/metanol

relac. molar	X_t	X anisol	X alquil- bencenos	X o-cresol	X m+p cresoles	X xilencles
1/1	0,401	0,046	0,010	0,180	0,109	0,056
1/2	0,274	0,038	0,017	0,100	0,054	0,066
1/3	0,165	0,042	-	0,099	0,019	0,005
1/4	0,197	0,079	-	0,083	0,028	0,007
1/5	0,190	0,071	0,003	0,080	0,033	0,003
1/6	0,182	0,063	0,004	0,077	0,038	-

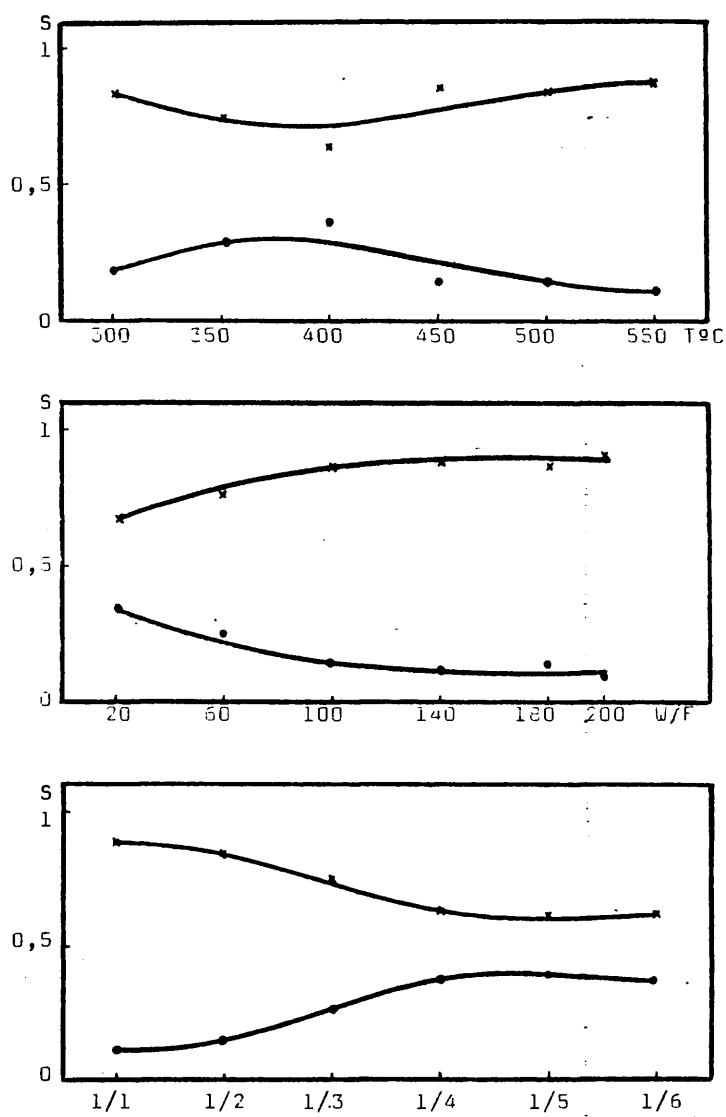


Fig. III.19.- Selectividades en alquilfeniléter(•) y en prod. C-alkilados(*) frente a la T, al W/F y a la rel. molar (reac. de alquilación de fenol con metanol, catalizador F10).

A continuación, comentaremos brevemente los resultados de la comparación de las selectividades en O-alquilación y C-alquilación con ambos catalizadores, realizada a conversión constante. Elegidas conversiones del 46 % y del 17 %, los datos son los siguientes:

Catal.	T°C	W/F	Rel, molar	X _t	S _{O-alquilac.}	S _{C-alquilac.}
F10	450	140	1/2	0,46	0,12	0,88
CF41	450	60	1/2	0,46	0,08	0,92
F10	450	100	1/3	0,17	0,25	0,75
CF41	300	100	1/2	0,17	0,41	0,59

Como puede observarse, a una conversión del 46 % es más selectivo en productos C-alquilados el catalizador CF41, mientras que en el otro nivel de conversión analizado -17 %- es mayor la selectividad del catalizador F10 en dichos productos (aunque hay que tener en cuenta que las condiciones de reacción no son completamente análogas).

Tabla III.12.- Conversiones total (X_t) y parciales (x) obtenidas en la transposición del anisol con el catalizador FlO

a) Variación con la temperatura

T	X_t	X alquil- bencenos	X fenol	X o-cresol	X m+p cresoles	X xilenoles
300	0,054	0,004	0,040	0,007	0,003	-
350	0,064	0,002	0,047	0,011	0,003	0,001
400	0,095	0,005	0,073	0,015	0,001	0,001
450	0,140	0,004	0,090	0,030	0,010	0,006
500	0,620	0,020	0,320	0,120	0,090	0,070
550	0,583	0,002	0,305	0,107	0,074	0,045

b) Variación con el tiempo espacial

W/F	X_t	X alquil- bencenos	X fenol	X o-cresol	X m+p cresoles	X xilenoles
20	0,120	-	0,070	0,030	0,010	0,010
60	0,170	0,003	0,115	0,030	0,013	0,009
100	0,140	0,004	0,090	0,030	0,010	0,006
140	0,350	0,005	0,250	0,067	0,020	0,008
180	0,585	0,004	0,370	0,110	0,057	0,043
200	0,816	0,002	0,491	0,152	0,093	0,078

III.5. . Reacciones de transposición del anisol

Se observa cómo las conversiones totales, así como las parciales, aumentan con la temperatura y con el tiempo espacial (tabla III.12), lo mismo que sucedía en la transposición del anisol sobre el catalizador CF41 (tablas III.4a y III.5a). Sin embargo, con este último las conversiones alcanzadas suelen ser mayores, tanto en desalquilación como en productos de transposición, excepto a tiempos espaciales elevados, en que prácticamente son iguales.

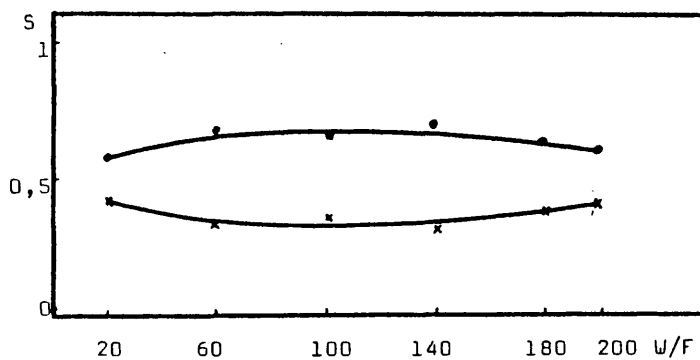
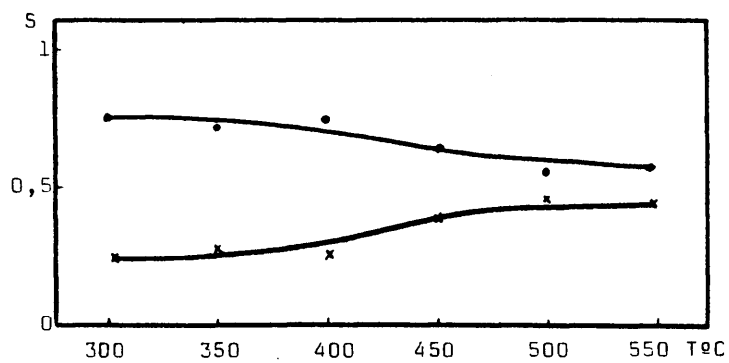


Fig. III.20.- Selectividades en fenol (•) y en productos de transposición (*) frente a la T y al W/F, (transposición de anisol, catalizador F10).

Tabla III.13.- Conversiones total (X_t) y parciales (x) obtenidas en la isomerización del o-cresol con el catalizador F10.

a) Variación con la temperatura

T	X_t	X fenol	X alquilbencenos	X m+p-cresoles	X xilenoles
300	0,089	0,070	0,019	-	-
350	0,078	0,064	0,014	-	-
400	0,065	0,063	0,002	-	-
450	0,168	0,112	0,023	0,022	0,011
500	0,168	0,122	0,024	0,016	0,005
550	0,375	0,218	0,018	0,086	0,053

b) Variación con el tiempo espacial

W/F	X_t	X fenol	X alquilbencenos	X m+p-cresoles	X xilenoles
20	0,140	0,080	-	0,030	0,030
60	0,129	0,091	0,016	0,016	0,006
100	0,168	0,112	0,023	0,022	0,011
140	0,335	0,111	0,003	0,147	0,074
180	0,356	0,158	0,001	0,118	0,079
200	0,376	0,204	-	0,088	0,084

III.5.3. Reacciones de isomerización del o-cresol

Las conversiones totales (tabla III.13) no difieren mucho de las obtenidas con el CF41 (tablas III.6a y III.7a), aunque estas últimas son casi siempre algo superiores. El aumento de la temperatura y del tiempo espacial favorecen también con el catalizador F10 las reacciones de desalquilación y, sobre todo, la de isomerización ya que ésta no se produce hasta la temperatura de 450°C, llegándose, incluso, con un W/F de 140 y de 200 a conversiones en isómeros meta y para mayores a las del catalizador CF41.

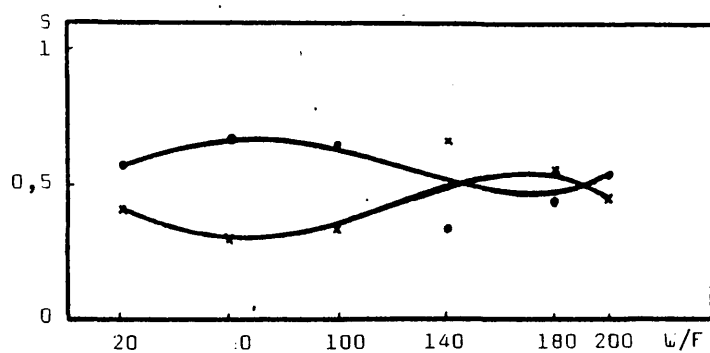
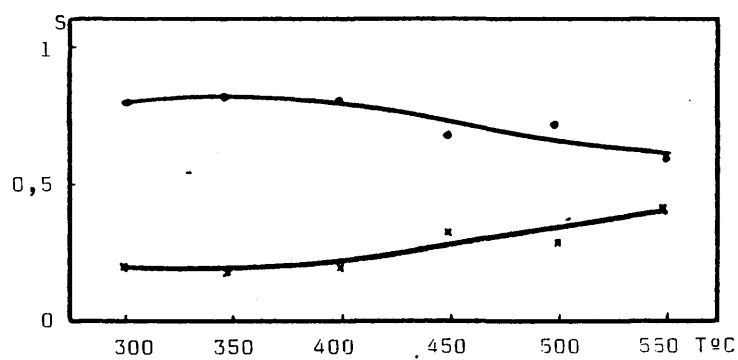


Fig.III.21.- Selectividades en fenol (•) y en productos de isomerización (x) frente a la T y al W/F, (isomerización del o-cresol, catalizador F10).

Todos estos resultados están de acuerdo con la inferior basicidad del catalizador F10 (valorada con fenol en solución ciclohexánica) respecto a la del CF41. Los rendimientos son más bajos, acusándose especialmente esta diferencia en el proceso de C-alquilación, que tiene lugar en mucha menos extensión con el F10 que con el CF41, por poseer menor número de centros básicos el primero.

III.6. IDENTIFICACION DE LOS PRODUCTOS DE REAC- CION.

Como se ha indicado en la parte experimental de esta Memoria los productos de reacción han sido separados y analizados por cromatografía gas-líquido, utilizando a veces técnicas espectroscópicas, como IR y PMR.

A algunos productos, -de los que se carecía de patrones cromatográficos-, se les adjudicó, en principio, una estructura en virtud de su tiempo de retención y del tipo de reacción de que provenían. Sin embargo, el estudio de sus espectros de masas (obtenidos mediante la técnica de espectrometría de masas acoplada a la de cromatografía de gases) reveló que en algunos casos que no se correspondían con aquellas estructuras propuestas. Tal es el caso de lo que se pensó serían metilanoles, en reacciones de alquilación con metanol, y eran realmente tetra y pentametilbencenos. De forma semejante, los supuestos alquilfeniléteres C-alquilados en las reacciones con isopropanol o terbutanol, resultaron ser metilbenzofuranos.

A continuación, enumeramos brevemente los productos de alquilación obtenidos al tratar al fenol con diferentes alcoholes, comentando algunos "picos" significativos de los espectros de masas de los compuestos más característicos.

a) Reacciones de alquilación de fenol con metanol

Los productos originados en estas reacciones han sido: tolueno, xilenos, anisol, cresoles, xilenoles, trimetilfenoles, tetra- y pentametilbencenos. La estructura de estos tres últimos tipos de compuestos fué confirmada por sus espectros de masas.

El del trimetilfenol presenta un ión molecular intenso, como es característico en los fenoles, a $m/e = 136$. El pico base a $m/e = 121$ ($M-15$) corresponde a la pérdida de un grupo metilo en el ión molecular. Otro fragmento importante aparece a $M-1$, por eliminación de un átomo de hidrógeno de un grupo metilo, como suele suceder en fenoles polimetilados.

En los espectros de masas de los tetrametilbencenos y del pentametilbenceno los picos bases proceden de los moleculares -picos muy intensos- por pérdida de 15 unidades de masa atribuible a la eliminación de un radical metilo. Estos espectros presentan, asimismo, los iones característicos producidos por la fragmentación del núcleo bencénico.

Cuando la relación molar fenol/metanol es 1/6 aparece hexametilbenceno, cuyo espectro PMR presenta una única señal a 2,1 ppm, desplazamiento que es el esperado para protones alifáticos contiguos a un anillo aromático. Por otra parte, su espectro IR y su punto de fusión, coincidentes con los bibliográficos, ratificaron esta estructura.

b) Reacciones de alquilación de fenol con etanol

En esta serie de ensayos se obtuvieron: fenetol, etilfenoles, cresoles y xilnoles. La espectrometría de masas reveló la existencia, además, de etilfenetoles. Dichos espectros presentan el ión molecular a $m/e = 150$, apareciendo a $M-15$ (135 unidades) el pico base ($C_9H_{11}O^+$, etoxitropilio) originado por pérdida de un radical metilo.

c) Reacciones de alquilación de fenol con los alcoholes isopropílico y terbutílico.

En estos dos tipos de reacciones, a parte de los productos esperados -como son los isopropil y terbutilfenoles, respectivamente, y los correspondientes alquilfeniléteres- se ha obtenido otro compuesto desconocido, que resultó ser un metilbenzofurano (mezcla de isómeros). En las experiencias con terbutanol aparecen también dimetilbenzofuranos.

El espectros de masas del metilbenzofurano presenta el ión molecular a $m/e = 132$ y el pico base a 131, atribuible a ión cromenilo, ($C_9H_7O^+$), que se produciría por pérdida de un hidrógeno de aquél. El ión molecular del dimetilbenzofurano aparece a $m/e = 146$; en este espectro el pico base es también el de $m/e = 131$, por eliminación, en este caso, de un radical metilo. El resto de las fragmentaciones de estos compuestos coinciden con las descritas en la bibliografía para los metil y dimetilbenzofuranos (198,199).

IV

CONCLUSIONES

Se ha efectuado el estudio, tanto desde el punto de vista sintético como mecanístico, del proceso de Friedel y Crafts, en fase gaseosa y catalizado por el sistema $\text{PO}_4\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ y PO_4Al puro, entre fenol y diferentes alcoholes. Asimismo, se han estudiado la transposición de los alquilfeniléteres y la isomerización de los o-alquilfenoles correspondientes a la reacción de alquilación que nos ocupa. Los catalizadores utilizados, sintetizados en nuestro laboratorio, poseen unas características físico-químicas perfectamente conocidas.

Como resultado de las investigaciones realizadas hemos podido establecer las siguientes conclusiones generales:

1ª) En la mayoría de los procesos de alquilación de fenol con alcoholes se observa la presencia de alquilfeniléteres entre los productos, lo que parece indicar la existencia de una vía de O-alquilación por ataque electrófilo del agente alquilante a un par de electrones n del oxígeno fenólico. Al parecer y junto a la O-alquilación, tiene lugar una C-alquilación directamente a las posiciones o-, m- y p-. Esta suposición parece sustentada por el hecho de que los rendimientos en alquilfenoles son demasiado elevados para que provengan únicamente de la transposición de los alquilfeniléteres a los o-alquilfenoles, seguida de la correspondiente isomerización a las posiciones m- y p-.

2ª) Además de los procesos de alquilación que con-

ducen a alquilfeniléteres y alquilfenoles se observan, con frecuencia las siguientes reacciones:

a) Polialquilación, originándose polialquilfenoles o alquilfeniléteres C-alquilados.

b) Craqueo de la cadena alquílica, con la consiguiente formación de alquilfenoles de menor magnitud molecular e, incluso, desalquilación a fenol.

3a) En las reacciones con alcohol metílico es de destacar la existencia de un proceso de polialquilación juntamente con la pérdida del OH fenólico. En efecto, en el medio de reacción aparecen polimetilbencenos (desde xilenos a hexametilbenceno). Este proceso podría tener lugar, según Briner y col. (25) debido al medio reductor generado en la descomposición catalítica del metanol.

En experiencias realizadas con isopropanol y terbutanol se observa la existencia de metilbenzofuranos entre los productos de reacción. El origen de estos compuestos parece deberse a una reacción de ciclodeshidrogenación de los correspondientes o-alquilfenoles.

4a) En las condiciones experimentales utilizadas, la capacidad alquilante de los alcoholes estudiados disminuye con la longitud y ramificación de la cadena hidrocarbonada, según el orden:

metanol > etanol > n-butanol \approx isopropanol > terbutanol

Según esto, el alcohol es mejor agente alquilante cuanto menor tendencia presenta a deshidratarse a olefina.

5a) Con todos los alcoholes ensayados, la extensión de el proceso de alquilación se incrementa con la temperatura hasta llegar a un valor óptimo a partir del cual comienza a disminuir. El valor de esta temperatura óptima decrece con la ramificación de los alcoholes. En efecto, una alta temperatura en los alcoholes más ramificados hace predominar el proceso de deshidratación a la correspondiente olefina sobre el de alquilación del fenol.

6a) En los alcoholes inferiores de la serie (metanol y etanol) el aumento del tiempo espacial favorece la alquilación, la transposición del alquilfeniléter y la C-alquilación directa a m- y p-. En los restantes alcoholes la influencia del W/F es menos regular, debido al mayor número de reacciones secundarias -sobre todo de desalquilación a fenol- que se producen.

7a) Con respecto a la variación de la relación molar fenol/agente alquilante, el aumento de este último favorece los rendimientos en productos alquilados, excepto en los ensayos con terbutanol, con el que a partir de relaciones molares inferiores a 1/2 no se produce alquilación alguna.

8a) En casi todas las experiencias de alquilación realizadas con alcoholes, la selectividad en alquilfeniléteres es inferior a la selectividad en productos de C-alquilación. La primera disminuye, en todos los alcoholes, con el tiempo espacial. Asimismo, se observa una disminución de dicha selectivi-

dad con la temperatura, siempre que los alcoholes utilizados sean primarios.

9a) Centrándonos en las alquilaciones con metanol, alcohol con el que se obtuvieron mejores rendimientos, las condiciones óptimas de reacción fueron: temperatura de 450°C, tiempo espacial de 180 g.h.mol⁻¹ y relación molar fenol/alcohol de 1/2. En estas condiciones se llega a una conversión total del fenol de 0,790, con un rendimiento en cresoles del 40 %.

10a) La alquilación de fenol utilizando como agentes alquilantes los éteres dialquílicos correspondientes a los alcoholes comentados en los puntos anteriores, conduce a los mismos productos que cuando se emplean éstos aunque con conversiones totales superiores. La actividad alquilante de los éteres sigue el orden encontrado con los alcoholes, habiéndose postulado también con ellos una vía de O-alquilación. En definitiva parece existir un paralelismo entre la alquilación de fenol con uno y otro tipo de reactivos.

11a) En las reacciones efectuadas con alquilfenil éteres, la transposición de éstos a los alquilfenoles respectivos se produce con muy bajos rendimientos. El proceso prioritario, en todos los casos, ha sido la desalquilación a fenol. La importancia de esta desalquilación sigue el orden:

anisol < fenetol < isopropilfeniléter <
<n-butilfeniléter < terbutilfeniléter

12a) La extensión de la transposición se incre-

menta con la temperatura únicamente en los éteres inferiores de la serie, anisol y fenetol, -aunque la extensión del proceso de desalquilación, conducente a fenol, es siempre muy superior a la de la reacción de transposición-. Con los restantes alquilfeniléteres por el contrario, la importancia de la transposición disminuye con la temperatura.

Los resultados obtenidos en la transposición de alquilfeniléteres no permiten excluir ninguno de los dos posibles mecanismos -inter o intramolecular- por los que pueda transcurrir el proceso.

13ª) Las experiencias efectuadas con o-alquilfenoles, con el fin de estudiar su posible isomerización, pone de manifiesto que la reacción predominante es, nuevamente, la desalquilación a fenol. Esta observación junto con el hecho de la formación de xilenoles en los ensayos realizados con o-cresol, apoyan la suposición de que el mecanismo de isomerización de los o-alquilfenoles sea intermolecular.

14ª) Con el fin de obtener catalizadores aplicables a los procesos que nos ocupan de diferentes características químico-texturales que el sistema ortofosfato de aluminio-alúmina (catalizador CF41), se han sintetizado ortofosfatos de aluminio en presencia de distintas proporciones de ácido oxálico.

El ortofosfato de aluminio de mejores propiedades físico-químicas es el denominado F10 (PO_4Al , gelificado en presencia de un 10 %, en moles, de ácido oxálico). Utilizando este ortofosfato de aluminio como catalizador, se han realizado tres

series de reacciones -alquilación de fenol con metanol, transposición de anisol e isomerización de o-cresol- en las mismas condiciones experimentales que con el CF41.

15ª) En lo referente a las reacciones de alquilación de fenol con metanol, se han obtenido los mismos productos al utilizar el catalizador CF41 o el F10, si bien con éste las conversiones son mucho menores. Por otra parte, tanto la relación O-alquilación/C-alquilación como la o-/m- + p- son siempre superiores con el F10. Esto indica que con este catalizador los procesos de C-alquilación tienen lugar en menor extensión que con el CF41. Esto estaría de acuerdo con los resultados de basicidad total encontrados para ambos catalizadores utilizando como valorante fenol en solución ciclohexánica: CF41 0,074 $\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$ y F10 0,052 $\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$.

Existen antecedentes bibliográficos (12,37) que indican que son preferentemente los centros básicos los responsables de la C-alquilación, con lo que este proceso tendría lugar en mayor extensión con el catalizador CF41, que es más básico.

16ª) En los ensayos de isomerización de o-cresol y transposición de anisol con el catalizador F10, los productos obtenidos y la influencia de los distintos factores son semejantes a los observados con el catalizador CF41, si bien los rendimientos obtenidos son inferiores.

17ª) Finalmente hemos de indicar que observando las selectividades obtenidas a un grado de conversión constante con los catalizadores F10 y CF41, resulta que a conversiones

más elevadas este último catalizador es más selectivo en productos C-alquilados, mientras que a conversiones más bajas dicha selectividad es mayor en el F10.

180

V

BIBLIOGRAFIA

- 1.- BLANCO FERNANDEZ, M., Tesis Doctoral, Fac. Ciencias, Univ. Complutense de Madrid (1975).
- 2.- FRIEDEL, C. y CRAFTS, J.M., Compt. Rend. 84, 1392 (1877).
FRIEDEL, C. y CRAFTS, J.M., Bull. Soc. Chim. France, 27 (2), 482 (1877).
- 3.- OLAH, C.A., "Friedel y Crafts Chemistry", Ed. John Wiley and Sons, Inc. Ltd., London (1974).
- 4.- IPATIEFT, V.N. y SCHMERLING, L., Patente norteamericana, 2, 374, 600 (1945).
- 5.- TSUKERVANIK, I.P. y VIKHROVA, G., J.Gen. Chem.(URSS), 7, 632-6 (1945).
- 6.- MAMEDALIEV, Yu.G. y MISHIEV, D.E., Uchebye. Zapiski. Azerbaidzhan. Gosudarst., Univ. im S.M. Kirova, nº 8,31, (1957).
- 7.- OTHA, N., J. Chem. Soc. Japan, 51, 143-4 (1948).
- 8.- BAS FORTI, E., Patente española, 336, 838 (1968).
- 9.- SCHNEIDER, P.; KRAUS, M. y BAZANT, V., Coll. Cze. Chem. Commun, 27, 9-16 (1962).
- 10.- RASE, H. F. y KIRK, R. S., Chem. Eng. Progr., 50, 35 (1954).
- 11.- ISMAILOV, R.G., ALIEV, S.M. y RZAEV, N.K., Dokl. Akad. Nauk. Azerb. S.S.S.R., 26 (3), 19-21 (1970).
BARBULESCU, N. y ANGHELESCU, I., An. Univ. Bucuresti, Ser.

- Stiint. Natur., 15 (1), 129-33 (1966).
- 12.- INOUE, M. y ENOMOTO, S., Chem. Pharm. Bull., 19 (21), 2518 (1971).
- 13.- ISALGUYANTS, V.I. y LYUBOVA, T.A., Khim. Tekhnol. Topl. Ma sel., 15 (2), 17-19 (1970).
- 14.- BROWN, H.C. y LE ROI NELSON, K., J. Am. Chem. Soc., 75, 6272 (1953).
- 15.- OLAH, G.A., KHON, S.J. y FLOOD, S.H., J. Am. Chem. Soc., 89, 1688 (1962).
- 16.- YASHIMA, T., AHMAD, H., YAMAZAKI, K., KATSUTA, M. y HARA, N., J. of Catal., 16 (3), 273-80 (1970).
- 17.- KIERSZNICK, T., KULICKI, Z. y MAZONSKI, T., Roczn. Chem., 44 (5), 1049-51 (1970).
OKADA, M., ASAMI, Y., KAKU, Y. y UOYA, K., Sekiyu Gakkai Shi, 14 (2), 113-18 (1971).
TARAMA, K., YOSHIDA, S., KATAYAMA, Y. y BITOH, T., Sekiyu Gakkai Shi, 11 (10), 771-4 (1968).
- 18.- VAN SORGE BERNARDUS, J., Patente norteamericana, 3, 972, 836 (1976)(C.A.: 85, 16411w).
- 19.- HAUSIGK, H.D. y LOEHNERT, G., Ger. Offen., 2,346, 498 (1975) (C.A.: 83, 58419y).
- 20.- WADA, T., Japan Kokai 75, 71, 635 (1975)(C.A.: 83, 205917q).
- 21.- WADA, T., Japan Kokai 75, 71, 636 (1975)(C.A.: 83, 205916p).

- 22.- IPATIEFF, V.N., ORLOFF, N. y RASUVAEFF, G., Bull. Soc. Chim. France, 37, 1576 (1925).
- 23.- IPATIEFF, V.N., ORLOFF, N. y PETROV, A., Ber. 60, 130 (1927).
- 24.- IPATIEFF, V.N., ORLOFF, N. y PETROV, A., Zhur. Russ. Fiz-Khim. Obshch., 59, 541 (1927).
- 25.- BRINER, E., PLUSS, M. y PAILLARD, H., Helv. Chim. Acta, 7, 1046-56 (1924).
- 26.- CHURKIN, Yu. V., RUSANOVA, L.A., KHARLAMPOVICH, G.D., MASA GUTOV, R.M. y ZOTOV, A.D., Tr. Nauch-Issled. Inst. Neftekhim. Proizvod., n^o2, 7-13, (1970).
- 27.- CULLINANE, N.M. y CHARD, S. J., J. Chem. Soc. 821-3 (1945).
- 28.- YACHUK, A.F.G., Patente rusa, 432, 123 (1974).
ENOMOTO, S.E. e INOUE, M., Patente japonesa, 75, 123, 633 (1975).
NAGAY, S., TARANITSU, N., KOSHIDA, H. y INOUE, T., Patente japonesa, 76, 122, 630 (1976).
KIYOURA, T. y KOGURE, Y., Patente japonesa, 78, 77, 029 (1978).
LEACH, B.E., Patente norteamericana, 126,749 (1978).
KIYOURA, T., Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 78, 101, 318 (1978).
- 29.- KOTANIGAWA, T. y SHIMOKAWA, K., Bull. Chem. Soc. Japan, 47, (6), 1535-6 (1974).
- 30.- OBLASOVA, L.Z., VINOGRADOVA, V.N. y KHARLAMPOVICH, G.A., Naftepererab. Neftekhim (Moscú), 8, 24-5 (1975).

- 31.- KANNAN, S.V. y PILLAI, C.N., Indian J. Chem., 8 (12), 1144 (1970).
- 32.- LEACH, B.L., J. Org. Chem. 43 (9), 1794 (1978).
- 33.- HAHN, N., Patente belga, 612, 901 (1962).
- 34.- SHEFFER, H.F., PERRY, R.L., THIMINEUR, R.J., ADAMS, B.T., SIMONIAN, J.L., ZUTTY, N.L. y CLENDENNING, R.A., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 10 (4), 362-5. (1971)
- 35.- CHURKIN, Yu.V., RUSANOVA, L.A. y MASAGUTOV, R.M., Tr. Nauch-Issled. Inst. Neftekhim. Proizvod. no 2, 13-17. (1970)
- 36.- JONAS, J., Patente checoslovaca 132, 353 (1969)
- 37.- INQUE, M., y ENOMOTO, S., Chem. Pharm. Bull., 20 (2), 232 (1972)
- 38.- INQUE, M., y ENOMOTO, S., Chem. Pharm. Bull., 24 (9), 2199-2203. (1976)
- 39.- HAMILTON, S.B., Patente Norteamericana 3, 446, 856. (1968)
- 40.- SHARP, J.A., y DEAN, R.E., Patente Británica. 1, 124, 839 (1968)
- 41.- KUNZ, W., Patente Británica. 717588 (1954)
- 42.- KOTANIGAWA, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 47 (4), 950-3 (1974)
- 43.- SHKARAPUTA, L.H., LADIEV, E.Y., LEBEDEV, E.V., SKYLAR, V. T., MANOILO, A.M. y DANILENKO, V.V., Khim. Tekhnol (Kiev), (6), 42-4. (1973).

- 44.- SHABALIN, I.I., KIVA, E.A., CHURKIN, Yu.V., RUSANOVA, L.A.
y MAZITOV, M.V., Kinetic. Katal., 15 (6), 1540-5 (1974).
- 45.- TANABE, K. y NISHIZAKI, T., Proc. Int. Congr. Catal.(6 th,
1976), 2 , 863-71 (1977).
- 46.- YOSHIDA, Y., KOTANIGAWA, T., YANAMOTO, M., SHIMOKAWA, K.,
TOMITA, M. y ABACHI, T., Hokkaido Kogyo Kaihatsu. Shikenjo
Hokoku, 10, 1-81 (1975).
- 47.- SMITH, W.E., Ger. Offen., 2, 716, 034 (1977).
- 48.- INOUE, M. y ENOMOTO, S., Ger. Offen., 1, 948, 607 (1970).
- 49.- KAWAMATA, M., OSHIMA, K., KUDOH, A. y KOTANI, M., Jpn. Kokai
Tokkyo Koho, 79, 90, 129 (1979).
- 50.- FRABETTI, A.J. Jr., Patente norteamericana 40, 41085 (1977).
- 51.- SAKOTA, K., ICHIKAWA, I., YAMANAKA, Y., NARUCHI, T. y KOBAYA-
YASHI, O., Patente británica, 1,451,091 (1976)(C.A.: 86,
106167a).
- 52.- FUNAKOSHI, W., UPASAKI, T., OKA, I. y SHIMA, T., Patente ja-
ponesa Kokai, 73, 96, 530 (1973).
- 53.- FUNAKOSHI, W., URASAK, T., OKA, I. y SHIMA, T., Patente ja-
ponesa Kokai, 74, 18, 834 (1974)(C.A.: 81, 3586d).
- 54.- ICHIKAWA, Y., YAMANAKA, Y., KOBAYASHI, O., Patente japonesa
Kokai, 73, 99, 128 (1973)(C.A.: 80, 95486b).
- 55.- KAWAMATA, Y., KIYOURA, T., OSHIMA, K., KOGURE, Y., KUDOH, A.
y KOTANI, M., Ger. Offen., 2, 853, 452 (1979)(C.A.: 91,
91354m).

- 56.- WADA, T., Patente japonesa Kokai, 75, 76, 032 (1975)(C.A.: 83, 878557p).
- 57.- TANABE, K., ICHIKAWA, I., IKEDA, H. y HATTORI, H., J. Res. Inst. Cat. Hokkaido Univ., 19(3), 185-92 (1971).
TANABE, K., ISHIYA, Ch., MATSUZAKI, I., ICHIKAWA, I. y HATTORI, H., Bull. Chem. Soc. Jap., 45 (1), 47-51 (1972).
- 58.- TANABE, K., SHIMAZU, Koiko, HATTORI, H. y SHIMAZU, Katsuaki, J.Catal. 57 (1), 35-40 (1979).
- 59.- KOTANIGAWA, T., YANAMOTO, M., SHIMOKAWA, K. y YOSHIDA, Y., Bull. Chem. Soc. Jap., 44 (7), 1961-4 (1971).
- 60.- WOLLENSAK, J.C., Patente norteamericana, 3,919, 333 (1975) (C.A.: 84, 43611b).
- 61.- SMITH, W.E., Patente alemana Ger. Offen., 2, 716, 035 (1977) (C.A.: 88, 22384x).
- 62.- WADA, T., Patente japonesa Kokai, 75, 71, 634 (1975)(C.A.: 83, 178546j).
- 63.- YONEMITSU, T., TOGO, S., HASHIMOTO, K., YUI, T. y SANADA, A., Ger. Offen., 2, 547, 309 (1976)(C.A.: 85, 77867a).
- 64.- DABROWSKI, J.C., Ger. Offen., 2, 704, 740 (1977)(C.A.: 87, 167716w).
- 65.- VDOVTSOVA, E.A., LIMANKINA, N.D. y SULTANOV, A.S., Deposited Doc., VINITI, 1870-74 (1974); ibid. 1460-75 (1975).
- 66.- LIMANKINA, N.D., VDOVTSOVA, E.A. y SULTANOV, A.S., Mater. Resp. Nauchno-Tekh. Konf. Molodykh Uch. Pererab. Nefti. Neftekhimiya, 1, 94-5 (1976).

- 67.- UNENURA, S., TAKAMITSU, N., YOSHIDA, H. e INOUE, T., Patente japonesa Kokai, 77, 36, 634 (1977).
- 68.- IORAMASHIVILI, D.Sh., KAKHNIASHIVILI, A.I. y NADIRASHIVILI, M.D., Zh. Org. Khim. 14 (4), 804-6 (1978).
- 69.- NAURUZOV, Kh. y KUCHKAROV, A.B., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim., Khim. Tekhnol. 13 (6), 824-6 (1970).
- 70.- KOZLOV, N.S., KLEIN, A.G., GALISHEVSKII, YU.A. y P'YANKOVA, V.I., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim., Khim. Tekhnol., 21 (1), 23-6 (1978).
- 71.- SCHLICHTING, H.L., BARBOPOULOS, A.D. y PRAHL, W.H., Patente norteamericana, 3, 426, 358 (1965).
- 72.- VELLING, G. y HUETTNER, R., Patente alemana, 1,281,448(1968); ibid. 1, 297, 110 (1969).
- 73.- ROMADANE, I. y STIPNIEKS, C., Uch. Zap. Rizhsk. Politekhni. Inst. Khim. Fak., 2 (7), 43-7 (1959).
- 74.- ENOMOTO, S. e INOUE, M., Patente japonesa, 14, 33 (1967).
- 75.- SULTANOV, A.S., VDOVTSOVA, E.A. y LIMANKINA, N.D., Uzb. Khim. Zh., 6, 64-6 (1976).
- 76.- NAZAROVA, Z.N. y TSUKERVANIK, I.P., J. Gen. Chem. (URSS), 10, 1151-5 (1940).
- 77.- ARNOLD, K., HOFFMANN, M., KALTOFEN, R. y MOERBIUS, G., Patente de la Alemania Democrática, 100, 702 (1973).
- 78.- VENUTO, P.B., HAMILTON, L.A., LANDIS, P.S. y WISE, J.J., J.

of Catal., 4, 81-98 (1966).

- 79.- ARESHIDZE, Kh.I., CHIVADZE, G.D., KHAZHNELIDZE, V.V. y BALAKHISHVILI, L.I., Neftekhimiya, 17 (6), 852-7 (1977).
- 80.- DIMITRIEV, S.A., ZIMIMA, K.I., KAZAKOV, E.I., KORONEV, K.D., KOTOVA, G.G. y TSVETKOV, O.N., Khim. Tekhnol. Topl. Masel., 12 (3), 12-16 (1967).
- 81.- SARANKINA, S.A., KUCHKAROV, A.B., KURBANOV, F.K. y RAKHIMOVA B.V., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim., Khim. Tekhnol., 18 (5), 743-4 (1975).
- 82.- ALOVITDINOV, A.B., KUCHKAROV, A.B., KURBANOV, A.I., NAVRUZOV Kh. y KHAMDAMOVA, D.K., Tr. Tashkent. Politekh. Inst., 74, 30 (1971).
- 83.- BELOV, P.S., KORENEV, K.D. y TSVETKOV, O.N., Tr. Mosk. Int. Neftekhim. i Gaz. Prom-sti, 126, 22-34 (1976).
BELOV, P.S. y KORENEV, K.D., ibid, 126, 9-21 (1976).
- 84.- ATTINA, M., CACACE, F., CIRANNI, G. y GIACOMELLO, P., J. Chem. Soc. Chem. Commun, 12, 466-7 (1976).
ATTINA, M., CACACE, F., CIRANNI, G. y GIACOMELLO, P., J. Am. Chem. Soc., 99 (12), 4101-5 (1977); ibid., 99 (15), 5022-26, (1977).
- 85.- Patente norteamericana, 2, 498, 492 (1950).
- 86.- CULLINANE, N.M. y DAVIS, W.C., Patente británica, 600, 837 (1948)(C.A.: 42, 7334m).
- 87.- Patente holandesa, 6, 603, 749 (1966)(C.A.: 66, 46188h).

- 88.- MONACELLI, W.J. y HENNION, J., J. Am. Chem. Soc., 63, 1722 (1941).
- 89.- TOPCHIEV, A.V., ZAVGORODNII, S.V. y PAUSHKIN, Y.M, "Boron Fluoride and its Compounds as Catalysts in Organic Chemistry", Pergamon Press, New York, pag.160 (1959).
- 90.- Sociedad de Estudios y Explotación de Materias Orgánicas. Patente francesa, 678, 954 (1928).
- 91.- PIGMAN, I., DEL BEL, E., NEUWORTH, B.M., J. Am. Chem. Soc. 76, 6169-71 (1954).
- 92.- GIVEN, P.H., J. Appl. Chem. 7, 172-182 (1957).
Given, P.H., Chem. and Ind., 525 (1956).
- 93.- NEUWORTH, B.M., Patente británica 748,269 (1956)(C.A.: 51,471)
- 94.- KOCHLOFL, K., KRAUS, M. y BAZANT, V., Coll. Cze. Chem. Commun., 24, 958 (1959).
- 95.- GOOD, G.M. y HOLZMAN, G., Patente norteamericana, 2, 678, 337 (1954).
- 96.- KOCH, H. y PRAETORIUS, H., Brennstoff-Chimie, 34, 310 (1953).
- 97.- KOCHLOFL, K., KRAUS, M. y BAZANT, V., Patente checoslovaca, 89, 437; Rzhkhim. 2296 (1961).
- 98.- Patente checoslovaca, 93,953; Rzhkhim. 171154 (1961).
- 99.- SHARP, J.A., DEAN, R.E. y BETTS, W.A., Patente británica, 1, 232, 027 (1971).

- 100.- KUBICKA, R. y KVAPIL, Z., Patente checoslovaca, 98, 513 (1959).
OKADA, M., ASAMI, M. y SAITO, K., Kogyo Kagaku Zasshi, 74 (6), 1132-4 (1971).
JELINEK, J., JENECEK, F., Patente checoslovaca, 90,846 (1956).
- 101.- KRAUS, M.; KOCHLOFL, K., KOMERS, R. y BAZANT, V., Coll. Cze. Chem Commun., 24, 1188-93 (1959).
KRAUS, M., KOCHLOFL, K. y BAZANT, V., Problemy Kinetiky i Kataliza Akad Nauk S.S.S.R. n°10,279-84 (1960).
- 102.- KOMINAMI, N., TAMURA, N. y MIKAMI, H., Patente japonesa, 7621, 970 (1976).
- 103.- BRUECK, D., FIEGE, H., REINER, I., BITNERS, F., HAYON, I. y WEDEMEYER, K., Ger Offen. 2, 554, 702 (1977).
GODDARD, L.I.E., Patente norteamericana 3, 933, 227 (1976) (C.A.: 84, 105200c).
- 104.- ALSHER, A., STEINKE, H., COLLIN, G. y STORCH, G., Patente belga, 859, 066 (1978).
- 105.- LEACH, B.E., Ger. Offen., 2, 658, 657 (1977).
- 106.- LEACH, B.E., Patente norteamericana, 125, 736 (1978).
- 107.- HAMILTON, S.B. Jr., Patente norteamericana, 3, 479,410 (1969).
- 108.- KITCHEN, L.J., J.Am. Chem. Soc., 70, 3608 (1948).

- 109.- YANCHUK, A.F., Patente rusa, 432, 123 (1974) de Otkrytiya, Izobret, Prom. Obratzy, Tovarnye Znak, 51 (22), 68 (1974).
- 110.- VINOGRADOVA, V.N., KHARLAMPOVICH, G.D., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim., Khim. Tekhnol., 18 (1), 71-3 (1975).
- 111.- GESSON, J.P., DI GIUSTO, L., JACQUES, J.C., Tetrahedron, 34, 1715-22 (1978).
- 112.- HARTMANN, C. y GATTERMANN, L., Ber., 25, 3531 (1892).
- 113.- DEWAR, M.J.S. y PUTNAM, M., J. Chem Soc. 4080-6 (1959).
- 114.- CULLINANE, N.M., WOOLHOUSE, R.A., y CARTER, G.B., J. Chem. Soc. 2995 (1962).
STEVENS, T.S. y WATTS, W.E., Selected Molecular Reinhold Company, pag. 205 (1973).
- 115.- MAZITOV, M.F., CHURKIN, Y.U., TSYPPYSHEVA, L.G. y MASAGUTOV, R.M., Kinet. Mater. Uses. Konf. Kimet. Katal. Reaks. Znd., 166-72 (1975).
- 116.- CULLINANE, N.M. y DAVIS, W.C., Patente britanica 600, 839 (1948).
- 117.- TSUTOMIKUWADA, J., KUMANOTANI, U. y KOKICHI, I., J. Chem. Soc. Japan, Jua-Chem., 57, 579-81 (1954).
- 118.- SMITH, R.A., J. Am. Chem. Soc. 55, 3718-21 (1933).
- 119.- SHORT, W.F., J. Chem. Soc., 528 (1928).
SHORT, W.F. y STEWART, M.L., J. Chem. Soc., 553 (1929).
- 120.- SMITH, R.A., J. Am. Chem. Soc., 55, 849 (1933); ibid, 56,

- 717 (1934); 56, 1419 (1934).
- 121.- SPRUNG, M.M. y WALLIS, E., J. Am. Chem. Soc. 56, 1715(1934).
- 122.- HART, H. y ELIA, R.J., J. Am. Chem. Soc., 76, 3031 (1954).
- 123.- DEWAR, M.J.S., PUTTNAM, N.A., J. Chem. Soc., 4080 (1959);
ibid, 4086 (1959); ibid, 4090 (1959); ibid, 959 (1960).
- 124.- ELKOBAISI, F.M. y HICKINBOTTOM, W.S., J. Chem. Soc., 1286
(1960).
- 125.- OGATA, Y., SAKAMISHI, K. y HOSCHI, H., Kogyo Kagaku Zasshi,
72 (5), 1102-6 (1969).
- 126.- ITOH, H. y TADA, A., Nippon Kagaku Kaishi, 698 (1976).
- 127.- NOZAKI, F. y OHTA, H., Bull. Chem. Soc. Jap. 47, 1307 (1974).
- 128.- MALINOWSKI, S. y TYBLEWSKI, M., J. Coll. Ind. Sci. 71, 560
(1970).
- 129.- SAKAMOTO, T., EGASHIRA, M. y SEIYAMA, T., J. of Catal., 10,
407 (1970).
- 130.- IMAKANA, T., OKAMOTO, Y. y TERANISHI, S., Bull. Chem. Soc.
Jap., 45, 1353 (1972).
- 131.- FUTAMI, K. y HAYASHI, E., Patente japonesa 41,276 (1973)(C.
A.: 81, 64339x).
- 132.- TURNER, J.O. y WIMAR, W.W., Patente alemana 2, 319, 515
(1974)(C.A.: 80, 48947t).
- 133.- Patente norteamericana, 3, 022,339 (1962)(C.A.:58, 12427c).

- 134.- O'HARA, M.J., Patente norteamericana, 3, 666, 685 (1972)
(C.A.: 77, 90978s).
- 135.- NAGAI, S., TAKAMITSU, N., YOSHIDA, H. e INOUE, T., Patente japonesa, 76, 122,030 (1976)(C.A.:86, 106172y).
ENOMOTO, S. e INOUE, M., Patente japonesa, 75, 123,633 (1975)(C.A.: 84, 105190z).
- 136.- MOFFAT, J.B., Catal. Rev. Sci. Eng. 18(2), 199-258 (1978).
- 137.- ARAMENDIA, M.A., CAMPELO, J.M., ESTEBAN, S., JIMENEZ, C., MARINAS, J.M. y SINISTERRA, J.V., Rev. Inst. Mex. Pat., 12, 61 (1980).
- 138.- NOZAKI, F. y KIMURA, I., Bull. Chem. Soc. Jap., 50, 614-9 (1977).
- 139.- KEARBY, K., Proceedings of the 2nd International Congress on Catalysis, 1960, Technip, Paris 1961, p.2567.
- 140.- MARINAS, J.M., Tesis Doctoral, Fac. Química, Universidad Complutense, Serie A, nº141, Madrid (1971).
- 141.- ESTEBAN, S., MARINAS, J.M. y MARTINEZ-ALCAZAR, M.P., Afinidad, 37 nº370, 509 (1980).
- 142.- COSTA TORRES, A., Tesis Doctoral, Fac. Ciencias, Universidad de Baleares, Palma de Mallorca (1979).
- 143.- CAMPELO PEREZ, J.M., Tesis Doctoral, Fac. Química, Universidad Complutense, Madrid (1977).
- 144.- JIMENEZ SANCHIDRIAN, C., Tesis Doctoral, Fac. Química, Universidad Complutense, Madrid (1977).

- 145.- TRIMM, D.L., Pure Appl. Chem, 50, 1147 (1978).
- 146.- TRIMM, D.L., Chimia, 33, 915 (1979).
- 147.- GREEG, S.J. y SING, K.S.W., "Adsorption, Surface area and Porosity", Acad. Press, N. Y. (1967).
KISELEV, A.V., Zh. Fiz. Khim. 38, 1501 (1964); *ibid*, 41, 1338 (1967).
- 148.- UNGER, K., Angew. Chem. Int. Ed., 11, 267 (1972).
- 149.- BISCOE, J. y WARREN, E.E., J. Appl. Phys., 13, 364 (1942).
- 150.- COSSLETT, W.E., "The Electron Microscope", Sigma Press (1947).
GILCHRIST, J.D. y TAYLOR, J., J. Inst. Fuel, 24, 207 (1951).
LUK YAMOVICH, V.M. y RADUSHKEVICH, L.V., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 91, 585 (1953).
- 151.- BARRER, R.M. y GOVE, D.M., Trans. Faraday Soc., 47, 826 (1951); *ibid*, 47, 837 (1951).
SPENCER, D.T.H. y BOND, R.L., "Porous Carbon Solids", Acad. Press. N.Y. (1967) pag 87.
- 152.- Analytical Chemistry, 47, 11, 933 A (1975).
- 153.- Analytical Chemistry, 47, 11, 985 A (1975).
SAMIR, K.G., SARKAR, Hs. y SACHA, N.C., J. Chrom. 74, 172 (1972).
CHONDARY, V.R. y DORAISWAMY, L.K., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 10, 218 (1971)
- 154.- ROSENCAWIG, a., Anal. Chem., 47, 592 (1975).

- 155.- LIPPENS, B.C., LINSEN, B.G. y DE BOER, J.H., J. of Catalysis, 3, 32 (1967).
HARKINS, D.W. y JURA, G., J. Am. Chem. Soc., 66, 1366(1944).
LIPPENS, B.C. y DE BOER, J.H., J. of Catalysis, 4, 319 (1965).
BRUNAUER, S., COPELAN, L.E. y KANTRO, D.L., "The Solid Gas Interface", Dekker, N.Y. (1967), Vol.I, p.77.
- 156.- BRUNAUER, S., EMMETT, P. y TELLER, E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1930).
- 157.- INNES, W.B., Anal. Chem. 29, 7, 1069 (1957).
- 158.- "Physical and Chemical Aspects of adsorbents and Catalysts" (Linsen B.G. Ed.) p.15, Acad. Press. London y N.Y. (1970).
- 159.- BARRET, R.M., Mc. KENZIE, N. y REAY, J.S., J. Colloid. Sci. 11, 479 (1956).
- 160.- DE BOER, J.H., "The Structure in Properties of Porous Materials" (C.H. Everett y S. Stone Edts.) p.68, Butterworth London (1958).
- 161.- KIEBOCM, A.P. y VAN BEKKUM, H., Recl. 88, 1424 (1969).
DONNET, J. B., Bull. Soc. Chim. France, 3353 (1970).
- 162.- TANABE, K., "Solid Acids and Bases", Acad. Press, New York (1970).
VENUTO, P.B. y LANDIS, P.S., Adv. catal., 18, 259 (1968).
FORMI, L., Catal. Rev., 8, 65 (1974).
BENESI, H.A. y WINQUIST, B. H. C., Adv. Catal, 27, 97 (1978).
ATKINSON, D. y CURTHOYS, G., Chem. Soc. Rev., 8, 475 (1979).

- 163.- TANABE, K. y OHNISHI, R., J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 10, 229 (1970).
- 164.- TANABE, K., Ann. Meeting Chem Soc. Japan 23 rd, Tokyo (1970).
- 165.- KOTSARENKO, N.S., KARAKCHIEV, L.G. y DZISKO, V.A., Kinet. Katal., 9, 158 (1968).
- 166.- BASILA, M.R., J. Physis. Chem., 66, 2223 (1962).
- 167.- MILLS, G.A., BOEDECKER, R.E. y OBLAD, A.G., J. Am. Chem. Soc., 72, 1554 (1950).
- 168.- Murakami, Y. y SHIBA, T., Actes Congr. Int. Catal. 2e. Paris III, n°1, 129 (1960).
- 169.- TOPCHIEVA, K.V., MOSKOVSKAYA, I.F. y DROBOKHOTOVA, N.A., Kinet. Katal. USSR Eng. TRANSL., 5, 910 (1964).
- 170.- TURKEVICH, J., NOZAKI, F. y STAMIREs, D., Proceed. of the 3rd. Int. Congr. on Catal. Amsterdam, 1964. Vol I, Wiley New York, 1965, p.586.
- 171.- HALL, W.K., LEFTIN, H.P., CHESELKE, F.J. y ORELLY, O.E., J. of Catal. 2, 506, (1963).
- 172.- PINES, H. y HAAG, W.O., J. Am. Chem. Soc., 82, 2471 (1960).
- 173.- PINES, H. y RAVGIRE, J., J. Physis. Chem., 65, 1859 (1961).
- 174.- WARD, J.W. y HANSFORD, R.C., J. of Catal., 13, 154 (1969).
- 175.- CLARK, R.O., BALLOU, E.V. y BARTH, R.T., Anal. Chim. Acta 23, 189 (1960).

- 176.- JOHNSON, O., J. Physis. Chem., 59, 827 (1955).
- 177.- BENESI, H. A., J. Physis. Chem., 61, 970 (1957).
- 178.- CHATELUT, M., SICLET, G., LONDIR, J. y EYRAND, Ch., Bull. Soc. Chim. France, 10, 3387 (1969).
- 179.- BREWSTER, R.Q., VANDERWERF, C.A. y McEVEN, W.E., "Curso Práctico de Química Orgánica", Ed. Alhambra, Madrid (1965).
- 180.- GILMAN, H. y ELATT, A.H., Síntesis Orgánica I, p.35, Ed. Gustavo Gili S.A., 2ª Edición.
- 181.- VOWINKEL, E., Chem. Ber., 99, 1479 (1966).
- 182.- Vogel, A.I., "Practical Organic Chemistry", Ballantyne and Co. Ltd. London (1962).
- 183.- SCHMIDT, E. y MOOSMULLER, F., Liebigs Ann. Chem. 597, 235 (1955).
- 184.- ERIKSON, J.L.E. y ASHTON, W.H., J. Am. Chem. Soc., 63, 1769 (1941).
- 185.- SPENCER y LE PLA, Z. Anorg. Allgem. Chem., 65, 10, (1906).
- 186.- LIPPENS, B.C., LINSSEN, B.G. y DE BOER, J.H., J. of Catal. 11, 46 (1964).
- 187.- THOMAS, J.M. y THOMAS, W.J., "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysts", Acad. Press (1967).
- 188.- LEVENSPIEL, O., "Ingeniería de las reacciones químicas", Ed. Reverté (1974).

- 189.- SATERFIELD, "Mass Transfer in the Heterogeneous Catalysis"
Ed. M. I. T., Massachusetts, 1970.
- 190.- CARRUTHERS, W., JOHNSTONE, R.A.W. y PLIMER, J.R., Chem.
Ind. (London) 331 (1958).
- 191.- SHULGIN, A., Anal. Chem. 36, 920 (1964).
- 192.- SMITH, G.A.L. y KING, D.A., Chem. Ind. (London) 540, (1954).
- 193.- LANGER, S.H., PANTAGES, P. y WENDER, I., Chem. Ind. (Lon-
don) 1964 (1958).
- 194.- KREYENBUHL, A. y WEISS, H., Bull. Soc. Chem. France, 1830-
25 (1959).
KARR, C., BROWN, P.M., ESTEP, P.A. y HUMPHERY, G.L., Anal.
Chem. 30, 1413 (1956).
PAYN, D.S., Chem. Ind. (London) 1090 (1960).
BROOKRS, V.T., Chem. Ind. (London) 1317 (1959).
LANDAULT, C. y GUIOCHON, G., Anal. Chem. 39, 713 (1967).
HALASZ, I. y HEINE, E., Anal. Chem. 37, 495 (1965).
- 195.- KEULEMANS, A.I.M., KWANTES, A. y RIJNDERS, G.W.A., Anal.
Chem. Acta 16, 29 (1957).
- 196.- HANSCH, C. SALTENSALL, W. y SATTLE, R., J. Am. Chem. Soc.
71, 943 (1949).
- 197.- JAIN, J.R. y PILLAI, C.N., J. of Catal., 9, 322-30 (1967).
- 198.- WILLFALM, B., THOMAS, A.F. y GAUTSCHI, F., Tetrahedron 20,
1185-1209 (1964).
- 199.- "Eight peak index of mass spectra", Vol I, M.S.D.C. (1970)
Mass Spectrometry Data Centre Awre, Aldermaston.